









# ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE.

BAND 5.



# ANNALEN
DER
# PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 5.

DER GANZEN REIHE 310. BAND.



UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT ZWEI FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1901.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.


26239

# Inhalt.

## Vierte Folge. Band 5.

### Fünftes Heft.



*Ausgegeben am 4. Mai 1901.*

## Sechstes Heft.



*Ausgegeben am 29. Mai 1901.*

## Siebentes Heft.

*Ausgegeben am 20. Juni 1901.*

**Achtes Heft.**

*Ausgegeben am 19. Juli 1901.*

# Nachweis zu den Figurentafeln.

1901. № 5.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 5.



# 1. *Untersuchungen über Normalelemente, insbesondere über das Weston'sche Cadmiumelement;*

*von W. Jaeger und St. Lindeck.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Inhalt: Einleitung. — I. Herstellung von Cadmiumelementen (mit 13 proc. Amalgam) und von Clarkelementen im Jahre 1899 und ihre Vergleichung mit älteren Elementen in demselben Jahre. — II. Wiederholung dieser Messungen im Jahre 1900 unter Ausdehnung auf ein Temperaturintervall von 0°—30° C. — III. Herstellung von Cadmiumelementen (mit 13- und 12 proc. Amalgam) Ende 1900 und ihre Vergleichung bei 0° und Zimmertemperatur. — IV. Zusammenfassung der Resultate und Besprechung der Versuche des Hrn. Cohen.

Die genaue Kenntnis der Eigenschaften der zur Zeit hauptsächlich in Betracht kommenden Normalelemente (Clark'sche und Weston'sche Elemente) ist besonders für die Reichsanstalt von grundlegender Bedeutung, da hier alle genaueren Strom- und Spannungsmessungen nach der Compensationsmethode unter Benutzung von Normalelementen ausgeführt werden. Das Normalelement ersetzt also die gesetzlich durch das Silbervoltameter festgelegte Einheit der Stromstärke als praktisches Normal nicht nur bei der Prüfung eingesandter Normalelemente und der Aichung von Strom- und Spannungsmessern etc., sondern auch auf anderen Gebieten (photometrische, thermoelektrische und elektrochemische Messungen).

Durch die früheren umfangreichen Untersuchungen der Reichsanstalt war bereits der Beweis geliefert worden, dass die Constanz und die Reproducirbarkeit sowohl des Clark'schen Zinksulfat-Elementes, wie des Weston'schen Cadmiumsulfat-Elementes weitgehenden Anforderungen genügen.

Nach Abschluss dieser Untersuchungen war es geboten, unter Benutzung aller bisher gesammelten Erfahrungen eine grössere Zahl von Elementen sorgfältig herzustellen, die, analog

wie die Drahtwiderstände für die Widerstandseinheit, durch ihren Mittelwert das praktische Normal für die elektromotorische Kraft darstellen.

Die Unveränderlichkeit der thatsächlich allen Messungen zu Grunde liegenden Widerstandseinheit wird bekanntlich in der Reichsanstalt dadurch gesichert, dass die Manganin-Drahtnormale von Abt. I und II alljährlich untereinander verglichen werden; da diese Drahtnormale verschiedenes Alter besitzen und in verschiedener Weise benutzt werden, so bietet deren relative Uebereinstimmung schon eine grosse Gewähr dafür, dass auch der absolute Betrag ihres Mittels sich nicht geändert hat. Von Zeit zu Zeit vorgenommene Vergleichungen mit den Quecksilbernormalrohren haben diese Schlussfolgerung bis jetzt stets als gerechtfertigt erwiesen.

In analoger Weise wird in der Reichsanstalt die Einheit der elektromotorischen Kraft gewährleistet. Die Herstellung einer grösseren Zahl von Normalelementen, und zwar sowohl von Clark- wie Cadmiumelementen, wird in längeren Zwischenräumen wiederholt, um dadurch einen Stamm von Elementen verschiedenen Alters zu gewinnen. Eine möglichst genaue Vergleichung dieser Elemente untereinander und die Bestimmung des Verhältnisses der beiden Sorten von Elementen nach der Compensationsmethode bietet dann, wenn innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler stets dieselben Werte erhalten werden, eine ausreichende Gewähr für die Unveränderlichkeit der durch sie repräsentirten Spannungseinheit. Diese Sicherheit kann noch dadurch erhöht werden, dass in längeren Zeiträumen die beiden Sorten von Elementen direct an das Silbervoltameter angeschlossen werden, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass die mit dem Silbervoltameter erreichte Genauigkeit wesentlich zurück bleibt hinter den relativen Bestimmungen der elektromotorischen Kraft der erwähnten Normalelemente nach der Compensationsmethode.

Für die Neuherstellung von Elementen kommen für die Zwecke der Reichsanstalt fast ausschliesslich Weston'sche Cadmiumelemente (mit einem Ueberschuss von Krystallen) in Betracht, die sich wegen ihres sehr kleinen Temperaturcoefficienten zu den Clarkelementen analog verhalten wie die Drahtwiderstände aus Manganin zu solchen aus den früher üblichen Materialien.

In der vorliegenden Mitteilung soll in Uebereinstimmung mit den obigen Gesichtspunkten berichtet werden über neuere Versuche an einer grösseren Zahl von Normalelementen, die im Juni 1899 und im November 1900 hergestellt worden sind. In diese Messungen wurden einbezogen eine Anzahl von früher hergestellten, bis zu 9 Jahren alten Clark- und Cadmiumelementen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen liefern von neuem den Beweis, dass die von Hrn. Cohen *kürzlich aufgestellte Behauptung*[1], *die Cadmiumelemente seien als Normalelemente unbrauchbar, der Begründung entbehrt.* Hierauf werden wir im Verlauf dieser Mitteilung noch ausführlich zurückkommen.

### I. Messungen im Jahre 1899.

*Herstellung neuer Elemente.* Im Juni 1899 wurden von uns die folgenden Elemente hergestellt, und zwar sämtlich in der für Präcisionsmessungen allein in Betracht kommenden Rayleigh'schen H-Form:

a) 17 Weston'sche Cadmiumsulfatelemente (mit Ueberschuss von Krystallen) bezeichnet mit $a_1$ bis $a_{17}$. Bei Zusammensetzung der Elemente wurde insbesondere die Bemerkung des einen von uns[2]) beachtet: „Für die Cadmiumelemente empfiehlt es sich, ein etwas verdünnteres Amalgam zu nehmen, als $^1/_6$." Es wurde demgemäss zu den obigen Elementen und auch zu den unter c) aufgeführten, anstatt des früher empfohlenen 14,3 proc. Amalgams (1 Teil Cd auf 6 Teile Hg), 13 proc. Amalgam verwendet.

Diese Bemerkung ist, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, von besonderer Wichtigkeit.

b) 8 Clarkelemente ($m_1$ bis $m_8$). Die Elemente $m_6$ und $m_7$ wurden bald nach der Herstellung durch Springen des Glasgefässes auf der Amalgamseite unbrauchbar. Diese schon von Rayleigh beobachtete, stets am Zinkpol auftretende Erscheinung[3]) ist

1) E. Cohen, Ann. d. Phys. **2.** p. 863. 1900; Zeitschr. f. phys. Chem. **34.** p. 621. 1900.

2) W. Jaeger, Wied. Ann. **65.** p. 110. 1898.

3) Der Sprung geht stets von der Einschmelzstelle des Platindrahtes aus und wird augenscheinlich dadurch veranlasst, dass das Zinkamalgam im Laufe der Zeit den Platindraht auch dort, wo er in das Glas eingeschmolzen ist, amalgamirt (Rayleigh, Phil. Trans. **176.** p. 784. 1886); die damit verbundene Vergrösserung des Volumens des Platindrahtes zer-

ein grosser Nachteil von **H**-förmigen Clarkelementen gegenüber ebensolchen Cadmiumelementen, bei welchen ein Springen des Gefässes an der Amalgamseite in der Reichsanstalt noch nie beobachtet worden ist.

c) 5 Elemente ($A_1$ bis $A_5$), die analog den von der European Weston Electrical Instrument Co. in Berlin ausgegebenen Elementen eine bei gewöhnlicher Temperatur verdünnte Lösung von $CdSO_4$ enthalten. Da nach Angabe der Firma die von ihr angewandte Lösung bei + 4° C. gesättigt sein soll, so wurden zur Bereitung derselben nach Mylius und Funk[1]) 112,3 Teile Cadmiumsulfathydrat in 100 Teilen Wasser gelöst.

*Aeltere Elemente.* Von älteren Elementen[2]) wurden die folgenden in die Messungen einbezogen:

Die Clarkelemente Nr. 7 (zusammengesetzt im November 1891), 60 und 63 (Juli 1892). Die Cadmiumelemente Nr. 319, 341, 354 (April bis Juni 1894), 378 (April 1896).

Die Messungen an Nr. 7 sind in die Tab. 2 (p. 9) nicht aufgenommen, da die Krystallschicht von dem Amalgam abgehoben war; dasselbe gilt für die Elemente Nr. 60 und 63. Bei Element Nr. 60 gelang es, nach der Vorschrift von Jaeger und Kahle (l. c. p. 162), durch Oeffnen des Elementes und Erwärmen auf 40° C. den Uebelstand zu beseitigen, während bei Nr. 7, das in den Messungsreihen vom 12. und 13. Oktober 1899 etwa um 0,0002 Volt niedriger war, als der Mittelwert der übrigen Elemente, dieser Versuch durch ein Versehen missglückte. Bei Nr. 63 vergrösserte sich der Zwischenraum zwischen Krystallschicht und Amalgam infolge längerer Abkühlung auf 0° C. und das Element wurde unbrauchbar.

Auch diese Nachteile des **H**-förmigen Clarkelementes sind bei dem Cadmiumelement in der Anordnung der Reichsanstalt nicht vorhanden.

---

sprengt das Gefäss. Das elektronegativere Cadmiumamalgam bewirkt offenbar keine Amalgamirung.

Bei einer Anzahl von Clarkelementen, deren Herstellung im Gang ist, soll diesem Uebelstand durch eine, auch schon von anderer Seite benutzte, abgeänderte Form des Gefässes vorgebeugt werden, die ein Einschmelzen des Platindrahtes am negativen Pol unnötig macht.

1) F. Mylius u. F. Funk, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **30**. p. 824. 1897.

2) Vgl. W. Jaeger u. K. Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenk. **18**. p. 161. 1898; Wied. Ann. **65**. p. 926. 1898.

Ausser den erwähnten Elementen standen noch zwei von Hrn. Carhart angefertigte Clarkelemente (Kahle'sche Form), im Folgenden als $C_{\mathrm{I}}$ und $C_{\mathrm{III}}$ bezeichnet, zur Verfügung. Hr. Carhart hatte die Elemente aus Amerika selbst herübergebracht und beteiligte sich bei den meisten der in Abschnitt I beschriebenen Messungen.

*Messanordnung.* Die Messung der elektromotorischen Kraft jedes einzelnen Elementes erfolgte mit einem verbesserten Modell[1]) des Feussner'schen Compensationsapparates, dessen Correctionen genau ermittelt waren. Die Empfindlichkeit des benutzten du Bois-Rubens'schen Galvanometers erlaubte $5.10^{-6}$ Volt mit Sicherheit abzulesen.

Zunächst wurden in den Beobachtungsreihen vom 12. bis 25. X. 99 die oben aufgeführten Elemente in einem und demselben, etwa 20 Liter haltenden Petroleumbad bei Zimmertemperatur verglichen. Durch kleine, von einem Elektromotor angetriebene Pumpen war für gute Circulation des Petroleums gesorgt. Die Temperatur des Bades konnte durch Regeln der Zimmertemperatur sehr constant gehalten werden; zwei sorgfältig verglichene, in zehntel bez. zwanzigstel Grad geteilte Thermometer dienten zur Ermittelung der Temperatur des Bades, die auf wenige hundertel Grad verbürgt werden kann.

Am 6. XI. brachte man sodann die in einem kleinen Petroleumbad befindlichen Clarkelemente in einen auf 0° gehaltenen Thermostaten, der von Kahle bei der absoluten Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Clarkelementes bei 0° mittels des Helmholtz'schen Dynamometers benutzt worden war.[2]) Die Elemente blieben 5 Tage lang auf 0° C. Die erste der acht in Tab. 2 aufgeführten Messungsreihen bei 0° fand statt, nachdem die Elemente 5 Stunden von Eis umgeben waren. Am 13. XI. Vormittags wurden sie wieder aus dem Eis entfernt und an den beiden nächsten Tagen mit einer grösseren Zahl von Cadmiumelementen bei Zimmertemperatur verglichen.

Die Tab. 1 und 2 enthalten die Ergebnisse der Messungen

1) Der Apparat wird in einem der nächsten Hefte der Zeitschr. f. Instrumentenk. abgebildet werden; eine kurze Beschreibung findet sich bereits in einer Arbeit von Lindeck und Rothe, Zeitschr. f. Instrumentenk. **20.** p. 291. 1900.

2) Vgl. K. Kahle, Wied. Ann. **59.** p. 570. 1896.

an den oben aufgeführten Cadmium- und Clarkelementen mit Ausnahme der 5 Elemente $A_1$ bis $A_5$ mit verdünnter Lösung, über die weiter unten noch einige Angaben folgen, und der zwei Hrn. Carhart gehörigen Elemente $C_I$ und $C_{III}$. Bei den Messungen vom 12., 13. und 19. X. waren die letzteren durchschnittlich um 0,0001 bez. 0,0003 Volt höher als der Mittelwert der übrigen Clarkelemente. Es zeigt sich auch hier wieder, wie nahe übereinstimmende Werte für die elektromotorische Kraft von Clarkelementen erhalten werden, die von verschiedenen Beobachtern aus verschiedenen Materialien vorschriftsgemäss hergestellt sind. Das Element $C_{III}$ wurde bald nach den obigen Messungen durch dieselbe Ursache unbrauchbar, wie die meisten **H**-förmigen Clarkelemente, nämlich durch Springen des Gefässes am Zinkpol. Das Element $C_I$ ist bei sämtlichen im nächsten Abschnitt beschriebenen Messungen ein Jahr später benutzt worden und zeigt auch dann noch bei Zimmertemperatur um rund 0,0001 Volt höher als das Mittel der übrigen Clarkelemente (vgl. die Reihen 1, 2, 3 und 56 in Tab. 4 p. 22 u. 27).

In den Tab. 1 und 2 ist zunächst, getrennt für die Cadmium- und die Clarkelemente, die Abweichung jedes einzelnen Elementes vom Mittelwert der betreffenden Reihe (Element minus Mittelwert) in hunderttausendtel Volt angegeben; ausserdem ist der jenem Mittelwert entsprechende Compensationswiderstand in Ohm aufgeführt, und zwar mittels der folgenden Formeln[1]) für die Cadmiumelemente auf 20° C., für die Clarkelemente auf 15° C. bezogen (bez. bei 0° für die Clarkelemente direct gemessen):

Für das Clarkelement:

$$E_t = 1{,}4328 - 0{,}00119\,(t - 15) - 0{,}000007\,(t - 15)^2 \text{ int. Volt},$$

für das Cadmiumelement (mit gesättigter Lösung):

$$E_t' = 1{,}0186 - 0{,}000038\,(t - 20) - 0{,}00000065\,(t - 20)^2 \text{ int. Volt}.$$

Bei den Messungen im October 1899 wurde ein älterer Compensator benutzt und die Compensationsstromstärke zu 0,001 Amp. gewählt. Die hundertel Ohm in den Compensationswiderständen wurden hierbei durch Interpolation des Galvanometerausschlages erhalten. Vom November ab stand ein anderer Compensator zur Verfügung, der mit einer Strom-

1) Vgl. W. Jaeger u. K. Kahle, l. c. p. 170 u. 171.

stärke von 0,0001 Amp. zu messen erlaubte, sodass die Notwendigkeit der Interpolation wegfiel und die hunderttausendstel Volt unmittelbar an der Dekade von 0,1 Ohm im Compensator abgelesen werden konnten.

Bei den an verschiedenen Tagen ausgeführten Beobachtungsreihen benutzte man nicht stets dieselben Normalelemente zur Einstellung des Compensationsstromes; auch wurde kein Wert darauf gelegt, den letzteren genau auf den Betrag von 0,001 bez. 0,0001 Amp. zu bringen. Man begnügte sich mit einer möglichst grossen Constanz des Stromes, während der absolute Betrag um 0,01—0,02 Proc. vom Sollwert abweichen konnte, da dies für das Verhältnis der elektromotorischen Kräfte beider Elementensorten und für die Differenzen der einzelnen Elemente vom Mittelwert innerhalb derselben Beobachtungsreihe ohne jeden Belang ist. Infolge dessen sind aber die in der Spalte „Mittelwerte des Compensationswiderstandes" aufgeführten Zahlen für die verschiedenen Beobachtungsreihen derselben Elementengattung nicht streng vergleichbar, sodass aus dem Grad ihrer Uebereinstimmung kein Schluss auf die Constanz der Normalelemente während der ganzen, einen Monat dauernden Beobachtungsreihe oder auf die Grösse der zufälligen Beobachtungsfehler gezogen werden darf. Hierzu sind nur die für das Verhältnis $Cl_{15^\circ} : Cd_{20^\circ}$ (bez. $Cl_{0^\circ} : Cd_{20^\circ}$ nach dem Constantwerden) erhaltenen Werte geeignet (Tab. 2).

Wie man sieht, ist die erreichte Genauigkeit und die Constanz der Elemente eine sehr hohe; so ist die *grösste Abweichung der für das Verhältnis $Cl_{15^\circ} : Cd_{20^\circ}$ gefundenen Zahlen von ihrem Mittel nur 0,002 Proc.*

Von besonderer Wichtigkeit ist die hervorragend gute Uebereinstimmung der Elemente $a_1$ bis $a_{17}$ untereinander: *Die grösste Abweichung zweier Elemente beträgt 0,00003 Volt.*

Dies übertrifft noch beträchtlich die innere Uebereinstimmung der früher hergestellten Cadmiumelemente (mit 14,3 proc. Amalgam), was wahrscheinlich mit den bei diesem Amalgam in tieferen Temperaturen manchmal auftretenden Unregelmässigkeiten zusammenhängt. Die Einführung des 13 proc. Amalgams scheint sich also, ganz abgesehen von den weiter unter zu besprechenden Vorzügen, als ein grosser Fortschritt zu erweisen. Aber auch die älteren Cadmiumelemente stimmen nicht nur

## Tabelle 1.

### Cadmiumelemente.

| Datum 1899 | Beobachtungs-temperatur in Grad C. | Abweichungen der E.M.K. der Elemente vom Mittelwert der betreffenden Reihe in $10^{-5}$ Volt (Element minus Mittelwert) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Mittelwert des Compensationswiderstandes in Ohm auf 20° C. umgerechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $a_1$ | $a_2$ | $a_3$ | $a_4$ | $a_5$ | $a_6$ | $a_7$ | $a_8$ | $a_9$ | $a_{10}$ | $a_{11}$ | $a_{12}$ | $a_{13}$ | $a_{14}$ | $a_{15}$ | $a_{16}$ | $a_{17}$ | 319 | 341 | 354 | 378 | |
| 12. X. | 18,45 | −0,5 | 0 | −0,5 | +0,5 | +0,5 | −0,5 | 0 | +0,5 | −0,5 | +0,5 | +0,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | +4 | −8,5 | +7 | −2 | 1018,51 |
| 13. X. | 18,35 | −1 | −1 | −1,5 | −1 | −1 | −1,5 | −1 | 0 | −2 | 0 | 0 | −1 | 0 | 0 | −1 | −1 | −1 | +5 | +0,5 | +7 | +1 | 1018,52 |
| 19. X. | 17,97 | −2 | −1 | −2 | −1 | 0 | −1 | −1 | 0 | −2 | 0 | 0 | −1 | −1 | −1 | −1 | −1 | −1 | +4 | +2 | +6 | −2 | 1018,54 |
| 25. X. | 17,62 | −0,5 | −0,5 | −0,5 | −0,5 | −0,5 | — | — | — | — | — | +2,5 | — | — | — | — | — | — | — | +0,5 | — | — | 1018,62 |
| 6. XI. | 19,43 | −1,5 | −1 | −1 | −1 | −1 | −2 | −2 | −1 | −2 | −1 | 0 | — | — | — | — | — | — | — | +4 | +7 | −1 | 10185,2 |
| 7. XI | 19,15 | −0,5 | −2 | −1 | 0 | −1 | −1 | 0 | +1 | 0 | 0 | 0 | — | — | — | — | — | — | — | +3 | +7 | −3 | 10185,1 |
| 7. XI. | 19,16 | −1,5 | −1,5 | −1,5 | −0,5 | −0,5 | −1 | −1 | 0 | −2 | −0,5 | +1 | — | — | — | — | — | — | — | +3,5 | +6,5 | +2,5 | 10185,0 |
| 8. XI. | 19,68 | 0 | −2 | −1 | −0,5 | −1 | −1 | −0,5 | +0,5 | −1 | 0 | +0,5 | — | — | — | — | — | — | — | +2,5 | +6 | −4 | 10185,3 |
| 9. XI. | 18,85 | −0,5 | −2 | −1 | −0,5 | −1,5 | −0,5 | −0,5 | +0,5 | −0,5 | 0 | +1 | — | — | — | — | — | — | — | +3 | +7 | −4,5 | 10185,0 |
| 9. XI. | 18,06 | −1,5 | −1,5 | −2 | −1,5 | −1,5 | −1,5 | −1 | −0,5 | −2,5 | −1,5 | −0,5 | — | — | — | — | — | — | — | +2,5 | +6,5 | +4,5 | 10184,7 |
| 10. XI. | 17,64 | −1 | −1 | −1 | −0,5 | −0,5 | −1,5 | −0,5 | −0,5 | −2 | −0,5 | 0 | — | — | — | — | — | — | — | +2 | +7,5 | +2,5 | 10184,5 |
| 11. XI. | 17,12 | −1,5 | −1 | −1,5 | −1 | −1 | −1,5 | −1 | −0,5 | −2,5 | −1 | −0,5 | — | — | — | — | — | — | — | +1,5 | +8 | +1 | $10184,3_5$ |
| 14. XI. | 17,52 | 0 | 0 | 0 | 0 | +0,5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 10185,5 |
| 14. XI. | 17,71 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 10185,6 |
| 15. XI. | 17,22 | 0 | 0 | 0 | 0 | +0,5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 10185,4 |
| 15. XI. | 17,26 | 0 | 0 | 0 | 0 | +0,5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 10185,4 |

Tabelle 2.

Clarkelemente.

| Datum 1899 | Beobachtungs-temperatur in Grad C. | Abweichung vom Mittelwert in $10^{-5}$ Volt (Element minus Mittelwert) | | | | | | | | Mittelwert des Compensationswiderstandes in Ohm | | $Cl_{15^\circ} : Cd_{20^\circ}$ | $Cl_{0^\circ} : Cd_{20^\circ}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $m_1$ | $m_2$ | $m_3$ | $m_4$ | $m_5$ | $m_8$ | 60 | 63 | auf 15° C. umgerechnet | bei 0° | | |
| 12. X. | 18,40 | − 2 | − 2 | − 1 | 0 | + 4 | +2,5 | + 6 | − 7 | 1432,86 | — | 1,40682 | — |
| 13. X. | 18,35 | + 2,5 | + 2 | + 2 | + 1,5 | + 3 | +3 | − 1,5 | −14,5 | 1432,81 | — | 1,40676 | — |
| 19. X. | 17,95 | + 1 | + 1,5 | + 1,5 | + 1,5 | + 2 | +2,5 | — | − 7 | 1432,86 | — | 1,40678 | — |
| 25. X. | 17,60 | + 4 | + 3 | + 3 | + 2 | + 2 | +5 | − 9 | − 7 | 1432,98 | — | 1,40679 | — |
| 6. XI.[1] | 0 | −32 | +19 | +19,5 | +18 | −50 | +7 | +18 | — | — | 14488,6 | — | [1,42251$_5$][3] |
| 7. XI. | 0 | −26 | + 9 | +10,5 | +10,5 | − 6 | +8,5 | − 6,5 | — | — | 14490,9 | — | [1,42275$_5$] |
| 7. XI. | 0 | −24,5 | + 9 | +10 | +10,5 | − 4,5 | +8,5 | − 8 | — | — | 14491,0$_5$ | — | [1,42278] |
| 8. XI. | 0 | −15 | + 6,5 | + 7 | + 7 | − 1 | +8 | −12 | — | — | 14491,8 | — | 1,42281$_5$ |
| 9. XI. | 0 | − 9 | + 5 | + 5,5 | + 5,5 | − 2 | +6,5 | −13 | — | — | 14491,5 | — | 1,42283 |
| 9. XI. | 0 | − 8 | + 5 | + 5,5 | + 5,5 | − 1,5 | +6,5 | −12,5 | — | — | 14491,0 | — | 1,42282 |
| 10. XI. | 0 | − 5 | + 5 | + 5 | + 4,5 | − 1 | +6 | −14 | — | — | 14490,8 | — | 1,42283 |
| 11. XI. | 0 | − 3 | + 4,5 | + 4 | + 4 | − 0,5 | +5 | −15 | — | — | 14490,6 | — | 1,42283 |
| 14. XI.[2] | 17,55 | { 0 | + 1 | + 1 | + 3 | +12 | +1 | −16 } | — | 14329,0 | — | 1,40680 | Mittel: 1,42283 |
| 14. XI. | 17,61 | { 0 | + 1 | + 0,5 | + 2 | +11 | +1 | −16 } | | | | | |
| 14. XI. | 17,70 | + 1 | + 2 | + 1 | + 0,5 | + 5 | +3 | −14 | — | 14329,0$_5$ | — | 1,40679$_5$ | |
| 15. XI. | 17,23 | + 1 | + 2 | + 2 | + 2,5 | + 5 | +2 | −13 | — | 14328,5 | — | 1,40677 | |
| 15. XI. | 17,25 | 0 | + 2 | + 2 | + 1 | + 2 | +3 | −13 | — | 14328,6 | — | 1,40678 | |
| | | | | | | | | | | | Mittel: | 1,40679 | |

1) Die Elemente standen seit 5 Stunden in Eis.

2) Die Elemente waren seit 24 Stunden aus dem Eis in Zimmertemperatur gebracht.

3) Die eingeklammerten Zahlen sind bei der Mittelbildung nicht berücksichtigt.

untereinander, sondern auch mit den neuen Elementen recht befriedigend überein. Im nächsten Abschnitt dieser Abhandlung bietet sich Gelegenheit, an der Hand eines sehr viel grösseren Beobachtungsmateriales hierauf eingehend zurückzukommen.

Für die Clarkelemente sei nur noch auf die auffallende Thatsache hingewiesen, dass es *längere Zeit* (etwa 2 Tage) dauert, bis sie bei 0° einen constanten Wert angenommen haben; dagegen haben sie schon einen Tag nach dem Herausnehmen aus dem Eis die ihrer Temperatur zukommende elektromotorische Kraft, sodass also bei 0° vielleicht Umwandlungserscheinungen im Zinkamalgam auftreten — ähnlich wie bei Cadmiumelementen mit 14,3 proc. Amalgam, wenn auch in weit geringerem Maasse — worauf auch Hr. Cohen l. c. kürzlich hingewiesen hat.

Das hauptsächlichste Zahlenergebnis der Messungen im Jahre 1899 ist folgendes:

$$Cl_{15^0} : Cd_{20^0} = 1{,}40679,$$

$$Cl_{0^0} : Cd_{20^0} = 1{,}42283;$$

hieraus berechnet sich

$$Cl_{0^0} - Cl_{15^0} = 0{,}01634 \text{ Volt.}$$

Die Zahlen für die Verhältnisse der elektromotorischen Kräfte wurden erhalten, indem man die in den Tab. 1 u. 2 zu der gleichen Reihe gehörigen Mittelwerte der Compensationswiderstände ineinander dividirte. Die in Tab. 2 eingeklammerten Zahlen für das Verhältnis $Cl_{0^0} : Cd_{20^0}$ sind bei dem obigen Mittelwert aus dem oben erwähnten Grunde nicht berücksichtigt. Eine Zusammenstellung der zu anderen Zeiten erhaltenen Ergebnisse für das Verhältnis der beiden Elementengattungen findet sich p. 46.

Es seien nun noch die Messungen an den Elementen $A_1$ bis $A_5$ mit verdünnter Lösung zusammengestellt.

| Datum 1899 | Abweichung vom Mittelwert in $10^{-5}$ Volt (Element minus Mittel) | | | | | Mittlerer Compensationswiderstand | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $A_1$ | $A_2$ | $A_3$ | $A_4$ | $A_5$ | Ohm | bei |
| 12. X. | $-8_5$ | $-1_5$ | $+2_5$ | $+4$ | $+3$ | $1018{,}97_5$ | 18,5° |
| 13. X. | $-8_5$ | $-1_5$ | $+2_5$ | $+4_5$ | $+2_5$ | $1018{,}97_5$ | 18,3 |
| 19. X. | $-8_5$ | $-1_5$ | $+2_5$ | $+4_5$ | $+3_5$ | $1018{,}98_5$ | 18,0 |

Durch Vergleichung mit den entsprechenden Compensationswiderständen für die Cadmiumelemente in Tab. 1 findet man, dass die obigen Elemente $A_1$ bis $A_5$ bei den drei Messungsreihen eine um

$$\begin{array}{r} 0{,}00046_5 \\ 45_5 \\ 44_5 \\ \hline \text{im Mittel } 0{,}00045 \text{ Volt} \end{array}$$

höhere elektromotorische Kraft besassen als die Cadmiumelemente mit gesättigter Lösung bei 20° C., in guter Uebereinstimmung mit den Angaben von Jaeger und Kahle (l. c. p. 162, Anmerk.).

Die Abweichungen der Elemente $A_1$ bis $A_5$ untereinander, die zu derselben Zeit und aus denselben Materialien wie die Elemente $a_1$ bis $a_{17}$ hergestellt wurden, sind grösser, wie die der letzteren. Ein Jahr später sind die Unterschiede noch beträchtlicher (vgl. Tab. 4), sodass für Messungen, welche die höchste zur Zeit erreichbare Genauigkeit anstreben, Elemente mit gesättigter Lösung vorzuziehen sind.

### II. Messungen an älteren Elementen im Jahre 1900.

Die folgenden Messungen sind zum Teil veranlasst durch die eingangs erwähnten Veröffentlichungen des Hrn. E. Cohen (vgl. p. 3) über die angebliche Unbrauchbarkeit des Cadmiumelementes als Normalelement. Die von ihm beobachteten Unregelmässigkeiten beziehen sich *nur auf Elemente mit Cadmiumamalgam von 14,3 proc. Cadmiumgehalt.* Wir vermuteten, dass die im vorigen Abschnitt beschriebenen Elemente vom Juni 1899 mit 13 proc. Amalgam diese Abweichungen nicht zeigen würden. Bei den Elementen mit 14,3 proc. Amalgam war von seiten der Reichsanstalt schon im Jahre 1896 auf die Abweichungen hingewiesen worden, welche diese Elemente in der Nähe von 0° zeigen[1]); es war aber durch gleichzeitige Untersuchungen festgestellt worden[2]), dass auch diese Elemente von ca + 10° an als Normalelemente brauchbar sind.

1) W. Jaeger u. R. Wachsmuth, Wied. Ann. 59. p. 583. 1896.

2) Erst kürzlich veröffentlicht; vgl. W. Jaeger, Zeitschr. f. Instrumentenk. 20. p. 317. 1900; Ann. d. Phys. 4. p. 123. 1901.

Die Messungen mit den Normalelementen sollten deshalb diesmal in einem grösseren Umfang vorgenommen werden, als die vorjährigen, um besonders auch das Verhalten der Elemente bei tieferen Temperaturen (zwischen 0° und + 10°) nochmals zu prüfen. Hiermit sollte verbunden werden eine Controle der in den früheren Veröffentlichungen der Reichsanstalt für die Clark- und Cadmiumelemente mitgeteilten Temperaturformeln, sowie des Verhältnisses der elektromotorischen Kräfte beider Elementensorten. Das Verhalten der Cadmiumelemente mit 14,3 proc. Amalgam war nochmals in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen und gleichzeitig das Verhalten aller Elemente in Bezug auf thermische Nachwirkung, die besonders bei den Clark'schen Elementen zum Teil grosse Werte erreicht, zu studiren.

Als Normal der elektromotorischen Kraft diente bei diesen Messungen der Mittelwert aus den elektromotorischen Kräften der fünf mit $a_6$ bis $a_{10}$ bezeichneten Cadmiumelemente mit gesättigter Lösung und 13 proc. Amalgam, hergestellt im Juni 1899. Diese wurden während der folgenden Messungen stets auf Zimmertemperatur gehalten.

Die anderen Elemente, welche auf verschiedene Temperaturen zwischen 0° und 30° gebracht wurden, waren die folgenden:

I. Eine Gruppe von 12 Cadmiumelementen mit 13 proc. Amalgam und gesättigter Lösung; hierzu wurden gewählt 12 der im Juni 1899 hergestellten Elemente, nämlich $a_1$ bis $a_5$ und $a_{11}$ bis $a_{17}$.

II. Eine Gruppe von 8 älteren Cadmiumelementen mit 14,3 proc. Amalgam und gesättigter Lösung; und zwar Nr. 341, 354, 361, 363, 364 und 368 aus dem Jahre 1894, Nr. 378 von 1896[1]) und Element *O* von 1897.

III. Eine Gruppe von 5 Cadmiumelementen mit 13 proc. Amalgam und bei + 4° gesättigter Lösung, nämlich die im Juni 1899 hergestellten Elemente $A_1$ bis $A_5$.

IV. Eine Gruppe von 6 Clark'schen Elementen, nämlich

1) W. Jaeger u. K. Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenk. 18. p. 164. 1898; Wied. Ann. 65. p. 931. 1898.

die im Juni 1899 hergestellten Elemente $m_2$, $m_3$, $m_4$ und $m_8$, ferner Nr. 60 vom Juli 1892 und $C_I$ (vgl. hierzu p. 4), im ganzen also 31 Elemente.

Von den hier benutzten älteren Cadmiumelementen mit 14,3 proc. Amalgam war aus früheren Untersuchungen bekannt[1]), dass sie zum Teil in tieferen Temperaturen abweichende Werte ergaben; diese Elemente zeigten damals bei 0° um die folgenden Beträge *höher*, als der normale Mittelwert:

| Nr. | 354 | 361 | 363 | 364 | 368 |
|---|---|---|---|---|---|
| um | 1,3 | 0,3 | 0,9 | 0,3 | 1,1 Millivolt, |

während Nr. 378 als normal befunden war (Abweichung innerhalb 2 Zehntausendtel). Die Elemente Nr. 341 und *O* sind damals nicht mitgemessen worden.

Diese 31 Elemente waren in einem gemeinsamen Petroleumbad montirt, das auf verschiedene Temperaturen gebracht werden konnte.

### Versuchsanordnung.

Um eine so grosse Anzahl von Elementen zugleich auf die gewünschte Temperatur zu bringen und diese längere Zeit constant halten zu können, musste ein Behälter von genügend grossen Dimensionen eingerichtet werden.

Hierzu diente der Zinkkasten *aa* (Fig. 1) mit einer Grundfläche von 32 × 45 cm und etwa 18 cm Höhe; bei den Messungen war er mit etwa 18 Liter Petroleum bis zur Linie *pp* gefüllt, in das die Elemente, die am oberen Ende mit Siegellack verschlossen waren, völlig eintauchten.

An zwei diagonal gegenüberliegenden Ecken des Kastens waren Turbinenrührer angebracht, die unten mit langen horizontalen Ansatzröhren versehen waren und durch einen Elektromotor von aussen angetrieben wurden. Die Elemente standen, um bessere Temperaturverhältnisse zu erzielen und um sie bequemer montiren zu können, auf einem Zinkblech *bb*, das durch Messingstangen *cc* mit dem übergreifenden Deckel *dd*

1) W. Jaeger, Zeitschr. f. Instrumentenk. 20. p. 320. 1900; Ann. d. Phys. 4. p. 128. 1901.

des Kastens verschraubt war und auf diese Weise mit de
Deckel gleichzeitig aufgehoben werden konnte.

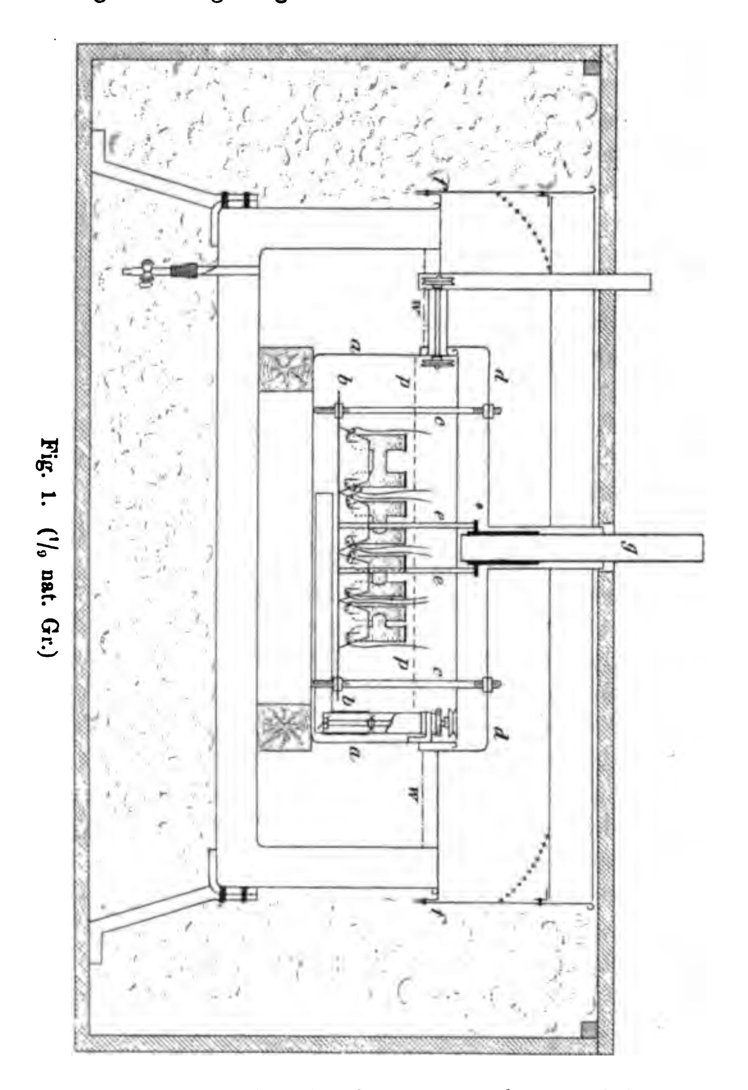



Fig. 1. ($^1/_9$ nat. Gr.)

Die unteren Enden der Stangen *c* ruhten auf dem Bod
des Zinkkastens. Diese Einrichtung ermöglichte es, die Elemen
bequem an die Zuleitungsdrähte anzulöten, ehe sie in d
Zinkkasten eingesetzt wurden. Die von den Elementen au

gehenden Drähte waren durch ein Glasrohr *g* nach aussen geführt; aus der Figur ist ersichtlich, in welcher Weise dieses mittels einer von drei Messingstangen *e* (die dritte in Fig. 1 nicht gezeichnet) getragenen Hülse, in die es eingekittet war, mit dem Zinkblech *b b* in fester Verbindung stand. Der Deckel *d* trug eine das Glasrohr *g* mit Spielraum umschliessende Manschette.

Um die Zahl der nach aussen führenden Drähte zu vermindern, wurden die negativen Pole aller Cadmiumelemente und ebenso die aller Clarkelemente verbunden; die beiden negativen Poldrähte, die von den übrigen Drähten durch Glasröhrchen noch besonders isolirt waren, führten nach einem Umschalter, der mit der negativen Messklemme des Compensationsapparates in Verbindung stand.

Die positiven Pole der Elemente waren durch gesonderte Drähte mit den Klemmen eines vielpoligen Umschalters verbunden, der an die positive Klemme des Compensationsapparates angeschlossen war (in betreff dieses Compensationsapparates vgl. p. 5). Alle Drähte waren doppelt mit Seide umsponnen und mit Schellacklösung getränkt; die Isolation derselben wurde als vollkommen ausreichend befunden. Das obere Ende des Glasrohres *g* war zur Vermeidung von Luftströmungen dicht abgeschlossen.

Die Temperatur des Petroleums im Kasten *a a* wurde mit zwei Thermoelementen aus Eisen-Constantan gemessen, die an zwei diagonal gegenüberliegenden Stangen *c* befestigt waren.

Der Zinkbehälter *a* stand auf Holzklötzen in einem grösseren, in der unteren Hälfte doppelwandigen Blechkasten *f f* von 72 × 72 cm Bodenfläche und etwa 40 cm Höhe. Dieser Kasten wurde mit Eis oder verschieden temperirtem Wasser gefüllt, dessen Temperatur durch Nachgiessen von warmem Wasser bez. Einwerfen von Eisstücken bei den grossen Flüssigkeitsmassen leicht constant gehalten werden konnte. Durch einen zweiteiligen eisernen Deckel mit entsprechenden Aussparungen war der Kasten nach oben abgeschlossen. Zum besseren Wärmeschutz war er noch von einer mit Holzwolle gefüllten Umkleidung umgeben und in einem Abstand von etwa 7 cm vom Deckel des Kastens *f* durch dicke Holzbretter abgedeckt.

Für die Versuche bei 0° wurde das Eis im Kasten $f$ bis zum Deckel aufgehäuft (in der Figur durch Kreuze angedeutet), bei den anderen Temperaturen reicht das Wasser etwa bis zur strichpunktirten Linie $ww$.

### Ausführung der Messungen.

Der 0,1 Milliampere betragende Messstrom des Compensationsapparates wurde mit dem auf Zimmertemperatur befindlichen Cadmiumelement $a_{10}$ auf halbe Hunderttausendtel seines Wertes nach der auf p. 6 mitgeteilten Formel eingestellt.

Der bei diesen Versuchen benutzte Accumulator blieb wochenlang mit dieser Stromstärke geschlossen, wodurch es erreicht wurde, dass während einer etwa eine halbe Stunde dauernden Versuchsreihe die Stromstärke sich höchstens um ein Hunderttausendtel ihres Betrages änderte. Dieser Aenderung wurde durch mehrfache Controle der Einstellung im Verlauf der Reihe Rechnung getragen, sodass ein Hunderttausendtel Messgenauigkeit sicher verbürgt werden kann. Die Empfindlichkeit des benutzten du Bois-Rubens'schen Galvanometers war derart, dass einem hunderttausendtel Volt des zu messenden Elementes etwa 3 mm Ausschlag entsprachen.

Die übrigen mit $a_{10}$ in einem besonderen Petroleumbad auf Zimmertemperatur befindlichen Elemente $a_6$ bis $a_9$ zeigten stets bis auf wenige Hunderttausendtel die gleiche elektromotorische Kraft wie $a_{10}$ (vgl. Tab. 3), sodass auch der Mittelwert der 5 Elemente $a_6$ bis $a_{10}$ nie mehr als zwei Hunderttausendtel von dem mit $a_{10}$ eingestellten Wert abweicht. Um von zufälligen Fehlern bei der Einstellung möglichst unabhängig zu werden, wurde dieser *Mittelwert der Elemente* $a_6$ *bis* $a_{10}$ *der Berechnung aller Endresultate als Normalwert zu Grunde gelegt* (vgl. p. 19).

Die in den Tabellen 3 und 4 angegebenen *unmittelbaren Beobachtungszahlen* stellen unter der Annahme, dass die elektromotorische Kraft des Elementes $a_{10}$ genau dem Formelwert entspricht, die absoluten Werte der betreffenden Elemente in int. Volt dar. Für die Cadmiumelemente brauchten keine Correctionen wegen der Widerstände des Compensationsapparates

angebracht zu werden, für die Clarkelemente betrug die Correction etwa $^4/_{100000}$ der elektromotorischen Kraft.

Die *Temperaturmessung* des Petroleumbades, in dem die 31 Elemente standen, wurde mittels der beiden bereits erwähnten Thermoelemente durch directen Ausschlag des Galvanometers vorgenommen. Die in Glasröhren befestigten äusseren Lötstellen jedes Thermoelementes befanden sich in einem anderen Petroleumbad, dessen Temperatur etwa auf die Höhe der zu messenden Temperatur gebracht wurde; man hatte dadurch immer nur mit kleinen Ausschlägen des Galvanometers zu arbeiten. Für die Versuche bei 0° standen die äusseren Lötstellen ebenfalls in Eis, bei den anderen Versuchen wurde die Temperatur des Bades, in dem sie sich dann befanden, mit einem gut verglichenen, in $^1/_{10}$ Grad geteilten Einschlussthermometer auf $^1/_{100}$ Grad gemessen. Die Unsicherheit der Temperaturmessung infolge der Inhomogenitätsströme in den Thermoelementen, die allerdings gemessen und berücksichtigt wurden, und wegen des herausragenden Fadens des Thermometers dürfte einige Grad nicht übersteigen. Diese Genauigkeit ist für die Cadmiumelemente ohne weiteres ausreichend, und für die Clarkelemente ebenfalls, wenn man berücksichtigt, dass bei diesen Elementen durch die thermischen Nachwirkungserscheinungen viel grössere Ungenauigkeiten bedingt werden, als einige Hunderttausendtel, die der erwähnten Temperaturunsicherheit entsprechen. Auch werden die durch die Temperaturunsicherheit bedingten zufälligen Fehler noch erheblich verringert durch die grosse Zahl der angestellten Versuche.

Die Empfindlichkeit der Thermoelemente bei verschiedenen Temperaturen wurde direct durch den Ausschlag des hierbei benutzten Galvanometers (d'Arsonval'sches Galvanometer von Siemens & Halske mit 200 Ohm Widerstand) ausgewertet, indem die beiden Lötstellen auf einen Temperaturunterschied von ca. 5° C. gebracht wurden.

Der (einseitige) Galvanometerausschlag betrug bei $t^0$ (Mitteltemperatur der beiden Lötstellen) für einen Grad Temperaturunterschied der Lötstellen

$$15{,}11 + 0{,}014\, t \text{ Millimeter.}$$ [1]

1) Die Thermoelemente bestanden aus demselben Drahtmaterial wie die in den Wissenschaftlichen Abhandlungen der Reichsanstalt 3.

## Tabelle 1.

### Cadmiumelemente.

| Datum 1899 | Beobachtungs-temperatur in Grad C. | Abweichungen der E.M.K. der Elemente vom Mittelwert der betreffenden Reihe in $10^{-5}$ Volt (Element minus Mittelwert) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Mittelwert des Compensationswiderstandes in Ohm auf 20° C. umgerechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $a_1$ | $a_2$ | $a_3$ | $a_4$ | $a_5$ | $a_6$ | $a_7$ | $a_8$ | $a_9$ | $a_{10}$ | $a_{11}$ | $a_{12}$ | $a_{13}$ | $a_{14}$ | $a_{15}$ | $a_{16}$ | $a_{17}$ | 319 | 341 | 354 | 378 | |
| 12. X. | 18,45 | −0,5 | 0 | −0,5 | +0,5 | +0,5 | −0,5 | 0 | +0,5 | −0,5 | +0,5 | +0,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | +4 | −8,5 | +7 | −2 | 1018,51 |
| 13. X. | 18,35 | −1 | −1 | −1,5 | −1 | −1 | −1,5 | −1 | 0 | −2 | 0 | 0 | −1 | 0 | 0 | −1 | −1 | −1 | +5 | +0,5 | +7 | +1 | 1018,52 |
| 19. X. | 17,97 | −2 | −1 | −2 | −1 | 0 | −1 | −1 | 0 | −2 | 0 | 0 | −1 | −1 | −1 | −1 | −1 | −1 | +4 | +2 | +6 | −2 | 1018,54 |
| 25. X. | 17,62 | −0,5 | −0,5 | −0,5 | −0,5 | −0,5 | — | — | — | — | — | +2,5 | — | — | — | — | — | — | — | +0,5 | — | — | 1018,62 |
| 6. XI. | 19,43 | −1,5 | −1 | −1 | −1 | −1 | −2 | −2 | −1 | −2 | −1 | 0 | — | — | — | — | — | — | — | +4 | +7 | −1 | 10185,2 |
| 7. XI | 19,15 | −0,5 | −2 | −1 | 0 | −1 | −1 | 0 | +1 | 0 | 0 | 0 | — | — | — | — | — | — | — | +3 | +7 | −3 | 10185,1 |
| 7. XI. | 19,16 | −1,5 | −1,5 | −1,5 | −0,5 | −0,5 | −1 | −1 | 0 | −2 | −0,5 | +1 | — | — | — | — | — | — | — | +3,5 | +6,5 | +2,5 | 10185,0 |
| 8. XI. | 19,68 | 0 | −2 | −1 | −0,5 | −1 | −1 | −0,5 | +0,5 | −1 | 0 | +0,5 | — | — | — | — | — | — | — | +2,5 | +6 | −4 | 10185,8 |
| 9. XI. | 19,85 | −0,5 | −2 | −1 | −0,5 | −1,5 | −0,5 | −0,5 | +0,5 | −0,5 | 0 | +1 | — | — | — | — | — | — | — | +3 | +7 | −4,5 | 10185,0 |
| 9. XI. | 18,06 | −1,5 | −1,5 | −2 | −1,5 | −1,5 | −1,5 | −1 | −0,5 | −2,5 | −1,5 | −0,5 | — | — | — | — | — | — | — | +2,5 | +6,5 | +4,5 | 10184,7 |
| 10. XI. | 17,64 | −1 | −1 | −1 | −0,5 | −0,5 | −1,5 | −0,5 | −0,5 | −2 | −0,5 | 0 | — | — | — | — | — | — | — | +2 | +7,5 | +2,5 | 10184,5 |
| 11. XI. | 17,12 | −1,5 | −1 | −1,5 | −1 | −1 | −1,5 | −1 | −0,5 | −2,5 | −1 | −0,5 | — | — | — | — | — | — | — | +1,5 | +8 | +1 | $10184,3_5$ |
| 14. XI. | 17,52 | 0 | 0 | 0 | 0 | +0,5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 10185,5 |
| 14. XI. | 17,71 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 10185,6 |
| 15. XI. | 17,22 | 0 | 0 | 0 | 0 | +0,5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 10185,4 |
| 15. XI. | 17,26 | 0 | 0 | 0 | 0 | +0,5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 10185,4 |

## Tabelle 2.

### Clarkelemente.

| Datum 1899 | Beobachtungstemperatur in Grad C. | Abweichung vom Mittelwert in $10^{-5}$ Volt (Element minus Mittelwert) | | | | | | | | Mittelwert des Compensationswiderstandes in Ohm | | $Cl_{15^\circ} : Cd_{20^\circ}$ | $Cl_{0^\circ} : Cd_{20^\circ}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $m_1$ | $m_2$ | $m_3$ | $m_4$ | $m_5$ | $m_8$ | 60 | 63 | auf 15° C. umgerechnet | bei 0° | | |
| 12. X. | 18,40 | − 2 | − 2 | − 1 | 0 | + 4 | +2,5 | + 6 | − 7 | 1432,86 | — | 1,40682 | — |
| 13. X. | 18,35 | + 2,5 | + 2 | + 2 | + 1,5 | + 3 | +3 | − 1,5 | −14,5 | 1432,81 | — | 1,40676 | — |
| 19. X. | 17,95 | + 1 | + 1,5 | + 1,5 | + 1,5 | + 2 | +2,5 | — | − 7 | 1432,86 | — | 1,40678 | — |
| 25. X. | 17,60 | + 4 | + 3 | + 3 | + 2 | + 2 | +5 | − 9 | − 7 | 1432,98 | — | 1,40679 | — |
| 6. XI.[1] | 0 | −32 | +19 | +19,5 | +18 | −50 | +7 | +18 | — | — | 14488,6 | — | [$1{,}42251_5$][3] |
| 7. XI. | 0 | −26 | + 9 | +10,5 | +10,5 | − 6 | +8,5 | − 6,5 | — | — | 14490,9 | — | [$1{,}42275_5$] |
| 7. XI. | 0 | −24,5 | + 9 | +10 | +10,5 | − 4,5 | +8,5 | − 8 | — | — | $14491{,}0_5$ | — | [1,42278] |
| 8. XI. | 0 | −15 | + 6,5 | + 7 | + 7 | − 1 | +8 | −12 | — | — | 14491,8 | — | $1{,}42281_5$ |
| 9. XI. | 0 | − 9 | + 5 | + 5,5 | + 5,5 | − 2 | +6,5 | −18 | — | — | 14491,5 | — | 1,42283 |
| 9. XI. | 0 | − 8 | + 5 | + 5,5 | + 5,5 | − 1,5 | +6,5 | −12,5 | — | — | 14491,0 | — | 1,42282 |
| 10. XI. | 0 | − 5 | + 5 | + 5 | + 4,5 | − 1 | +6 | −14 | — | — | 14490,8 | — | 1,42283 |
| 11. XI. | 0 | − 3 | + 4,5 | + 4 | + 4 | − 0,5 | +5 | −15 | — | — | 14490,6 | — | 1,42288 |
| 14. XI.[2] | 17,55 | { 0 | + 1 | + 1 | + 3 | +12 | +1 | −16 } | — | 14329,0 | — | 1,40680 | Mittel: 1,42283 |
| 14. XI. | 17,61 | { 0 | + 1 | + 0,5 | + 2 | +11 | +1 | −16 } | | | | | |
| 14. XI. | 17,70 | + 1 | + 2 | + 1 | + 0,5 | + 5 | +3 | −14 | — | $14329{,}0_5$ | — | $1{,}40679_5$ | |
| 15. XI. | 17,23 | + 1 | + 2 | + 2 | + 2,5 | + 5 | +2 | −13 | — | 14328,5 | — | 1,40677 | |
| 15. XI. | 17,25 | 0 | + 2 | + 2 | + 1 | + 2 | +3 | −13 | — | 14328,6 | — | 1,40678 | |
| | | | | | | | | | | | Mittel: | 1,40679 | |

1) Die Elemente standen seit 5 Stunden in Eis.

2) Die Elemente waren seit 24 Stunden aus dem Eis in Zimmertemperatur gebracht.

3) Die eingeklammerten Zahlen sind bei der Mittelbildung nicht berücksichtigt.

## Tabelle 3.

**Cadmiumelemente $a_6$ bis $a_{10}$ bei Zimmertemperatur (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).**

| Reihe | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temp. | 17,66 | 17,66 | 17,65 | 19,0 | 17,6 | 17,8 | 18,0 | 17,8 | 16,5 | 16,4 | 16,6 | 16,2 | 16,4 | 16,2 |
| $a_{10}$ | 1,01 868 | — | 868 | 864 | 869 | 868 | 867 | 868 | $872_5$ | 873 | 872 | 874 | 873 | 874 |
| $a_9$ | 867 | 867 | 868 | 865 | 869 | 868 | $866_5$ | 867 | 872 | 873 | 872 | 873 | $872_5$ | 873 |
| $a_8$ | $869_5$ | — | $869_5$ | 865 | 870 | 869 | 868 | $868_5$ | 874 | 875 | 874 | 876 | 875 | 875 |
| $a_7$ | 871 | 871 | 871 | $866_5$ | 872 | 870 | $869_5$ | 870 | 876 | 877 | 876 | 878 | 877 | 878 |
| $a_6$ | 871 | — | 871 | 866 | $871_5$ | 870 | 869 | 870 | 876 | 877 | 876 | 878 | 877 | 875 |
| Mittel | 1,01 $869_3$ | $869_0$ | $869_5$ | $865_9$ | $870_8$ | $869_0$ | $868_0$ | $868_7$ | $874_1$ | $875_0$ | $874_0$ | $875_8$ | $874_9$ | $875_0$ |
| auf 20° C. reducirt | 1,01 $860_8$ | $860_5$ | $861_0$ | $861_6$ | $861_8$ | $861_0$ | $860_7$ | $860_7$ | $861_6$ | $862_1$ | $861_9$ | $862_3$ | $862_0$ | $861_5$ |

| Reihe | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temp. | 16,6 | 16,9 | 16,5 | 17,0 | 16,4 | 16,5 | 16,6 | 16,3 | 16,9 | 16,4 | 16,5 | 17,3 | 18,4 | 17,8 |
| $a_{10}$ | 1,01 872 | 871 | $872_5$ | 871 | 873 | $872_5$ | 872 | 873 | 871 | 873 | $872_5$ | 870 | 866 | 868 |
| $a_9$ | 871 | 871 | 872 | 870 | 872 | 871 | $871_5$ | $871_5$ | 870 | 872 | $871_5$ | 869 | 865 | 866 |
| $a_8$ | 873 | 872 | $873_5$ | 872 | 874 | 873 | $873_5$ | 874 | $871_5$ | $873_5$ | $873_5$ | 870 | 866 | 868 |
| $a_7$ | 876 | 875 | 876 | 874 | $876_5$ | 876 | 876 | 876 | 874 | 876 | $875_5$ | 872 | 868 | 870 |
| $a_6$ | 875 | 874 | 876 | 874 | 876 | 875 | 876 | 876 | $873_5$ | $875_5$ | 875 | $871_5$ | 867 | $869_5$ |
| Mittel | 1,01 $873_4$ | $872_6$ | $874_0$ | $872_2$ | $874_3$ | $873_5$ | $873_8$ | $874_1$ | $872_0$ | $874_0$ | $873_6$ | $870_5$ | $866_4$ | $868_3$ |

| Temp. | 17,1 | 18,3 | 19,0 | 18,8 | 17,2 | 17,4 | 16,6 | 16,7 | 16,7 | 17,5 | 18,2 | 18,9 | 19,5 | 18,2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $a_{10}$ | 1,01 870 | 866 | 864 | $864_5$ | 870 | $869_5$ | 872 | 872 | 872 | 869 | $866_5$ | 864 | 862 | $866_5$ |
| $a_9$ | 869 | 864 | $862_5$ | 863 | 868 | $867_5$ | 869 | 871 | $870_5$ | 868 | 865 | $862_5$ | 861 | $865_5$ |
| $a_9$ | 870 | 865 | 864 | 864 | $869_5$ | $869_5$ | $871_5$ | $873_5$ | $872_5$ | 869 | 866 | $863_5$ | $861_5$ | 866 |
| $a_7$ | 872 | 867 | 865 | $865_5$ | 871 | 871 | 874 | $874_5$ | $874_5$ | 871 | 868 | $864_5$ | $862_5$ | 868 |
| $a_6$ | 872 | 867 | 865 | 865 | 871 | $870_5$ | $873_5$ | 875 | $874_5$ | 871 | 868 | $864_5$ | $862_5$ | $867_5$ |
| Mittel | 1,01 $870_6$ | $865_8$ | $864_1$ | $864_4$ | $869_9$ | $869_6$ | $872_0$ | $873_2$ | $872_8$ | $869_6$ | $866_7$ | $863_8$ | $861_9$ | $866_7$ |
| auf 20° C. reducirt | 1,01 $860_1$ | $859_6$ | $860_4$ | $860_0$ | $859_8$ | $860_2$ | $859_9$ | $861_4$ | $861_0$ | $860_6$ | $860_1$ | $859_7$ | $860_1$ | $860_1$ |

| Reihe | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temp. | 18,1 | 18,4 | 19,6 | 18,8 | 18,3 | 19,3 | 19,2 | 18,0 | 17,4 | 17,8 | 18,1 | 17,2 | $17,9_5$ | 19,8 |
| $a_{10}$ | 1,01 867 | 866 | $861_5$ | $864_5$ | 866 | $862_5$ | 863 | 867 | $869_5$ | 868 | 867 | 870 | $867_5$ | $860_5$ |
| $a_9$ | 864 | 864 | $859_5$ | 863 | 865 | 861 | 862 | $865_5$ | $868_5$ | $867_5$ | $866_5$ | $868_5$ | $866_5$ | 859 |
| $a_8$ | 866 | 865 | 861 | 863 | 866 | 862 | 862 | $866_5$ | 870 | $868_5$ | 868 | $870_5$ | $867_5$ | $859_5$ |
| $a_7$ | 868 | 867 | 862 | 865 | 867 | $861_5$ | 863 | 868 | 872 | $870_5$ | $869_5$ | $872_5$ | $869_5$ | 861 |
| $a_6$ | 868 | 867 | 862 | 865 | 867 | $862_5$ | $862_5$ | 868 | 872 | $870_5$ | 869 | $872_5$ | 869 | 861 |
| Mittel | 1,01 $866_6$ | $865_8$ | $861_2$ | $864_1$ | $866_2$ | $861_9$ | $862_5$ | $867_0$ | $870_4$ | $869_0$ | $868_0$ | $870_8$ | $868_0$ | $860_2$ |
| auf 20° C. reducirt | 1,01 $859_7$ | $859_9$ | $859_7$ | $859_7$ | $860_0$ | $859_8$ | $859_5$ | $859_7$ | $861_0$ | $861_0$ | $861_1$ | $860_7$ | $860_5$ | $859_4$ |

**Tabelle 4.**

| Reihe | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zeit | 15. IX. 00 1h 00 | 15. IX. 2h 45 | 17. IX. 12h 45 | 1. X. 5h 25 | 2. X. 7h 55 | 2. X. 11h 30 | 2. X. 2h 35 | 3. X. 11h 53 | 4. X. 1h 00 | 5. X. 1h 10 |
| Temp. | 17,66 | 17,66 | 17,65 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Aendrg. in 0,01° | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| **I. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).** | | | | | | | | | | |
| $a_1$ | 1,01 872 | 872 | 872 | 894 | 898 | 894 | 895 | 895 | 897 | $898_5$ |
| $a_2$ | 872 | — | 872 | 894 | 898 | 894 | 895 | 896 | 898 | $900_5$ |
| $a_3$ | $871_5$ | $871_5$ | $871_5$ | 898 | 904 | 902 | $902_5$ | $900_5$ | 901 | 902 |
| $a_4$ | 872 | — | 872 | $894_5$ | 898 | 894 | 895 | 895 | 896 | $897_5$ |
| $a_5$ | 870 | 870 | $869_5$ | 876 | 878 | 873 | 875 | $879_5$ | 884 | 887 |
| $a_{11}$ | 872 | 872 | 872 | 889 | 896 | 893 | 892 | 892 | 895 | $895_5$ |
| $a_{12}$ | 871 | 872 | 871 | 886 | 892 | 888 | 888 | 888 | 891 | $892_5$ |
| $a_{13}$ | 871 | 871 | 870 | $887_5$ | 891 | 887 | 887 | 887 | 890 | 891 |
| $a_{14}$ | 870 | 870 | 869 | 882 | 886 | 882 | 882 | 884 | 889 | 890 |
| $a_{15}$ | 871 | 871 | $870_5$ | $889_5$ | $893_5$ | 890 | 890 | $889_5$ | 893 | 893 |
| $a_{16}$ | 870 | 870 | 870 | 885 | 889 | 886 | 885 | $886_5$ | 890 | 892 |
| $a_{17}$ | 870 | 870 | $869_5$ | 883 | 884 | 880 | $879_5$ | 881 | 885 | 886 |
| Mittel | $1{,}01\,871_0$ | $871_0$ | $870_8$ | $888_2$ | $892_8$ | $888_6$ | $888_8$ | $889_5$ | $892_4$ | $893_8$ |
| Reduc. | $1{,}01\,870_2$ | $870_5$ | $869_8$ | $886_6$ | $890_7$ | $887_6$ | $888_1$ | $888_8$ | $890_8$ | $891_7$ |
| **II. Alte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).** | | | | | | | | | | |
| 341 | $1{,}01\,875_5$ | 875 | 875 | 894 | 908 | 911 | 911 | 912 | 917 | 920 |
| 354 | 881 | 881 | 881 | [2066 | 2149 | 2187 | 2185 | 2159 | 2139 | 2182] |
| 361 | 869 | 869 | 869 | 930 | 942 | 944 | 945 | $942_5$ | 946 | 948 |
| 363 | 881 | 881 | $880_5$ | 941 | 973 | 987 | 983 | 973 | 965 | 963 |
| 364 | 874 | 874 | $873_5$ | 895 | 901 | 899 | 898 | $896_5$ | 901 | 903 |
| 368 | $887_5$ | — | $887_5$ | [917 | 991 | 2015 | 2017 | 2031 | 2043 | 2050] |
| 378 | 869 | 869 | 868 | $944_5$ | 905 | 907 | 904 | 890 | 887 | 886 |
| *O* | $880_5$ | 880 | $880_5$ | 907 | 917 | 918 | 920 | 919 | $920_5$ | $921_5$ |
| Mittel | $1{,}01\,877_2$ | $875_6$ | $876_9$ | $918_6$ | $924_3$ | $927_7$ | $926_8$ | $922_2$ | $922_7$ | $923_6$ |
| Reduc. | $1{,}01\,876_4$ | $875_1$ | $875_9$ | $917_0$ | $922_7$ | $926_7$ | $926_1$ | $921_5$ | $921_1$ | $921_5$ |
| **III. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, verdünnte Lösung).** | | | | | | | | | | |
| $A_1$ | $1{,}01\,876_5$ | 876 | $876_5$ | 868 | 867 | 862 | 862 | 863 | 864 | 866 |
| $A_2$ | 884 | 884 | $883_5$ | 870 | 870 | 864 | 865 | 865 | 867 | $868_5$ |
| $A_3$ | 886 | 885 | 885 | 873 | 874 | 872 | 872 | 871 | 873 | 876 |
| $A_4$ | 897 | 897 | $896_5$ | 892 | 888 | 884 | 884 | $882_5$ | 884 | 885 |
| $A_5$ | 893 | 893 | 892 | 865 | 877 | 874 | 875 | 877 | 879 | 880 |
| Mittel | $1{,}01\,887_3$ | $887_0$ | $886_7$ | $873_6$ | $875_2$ | $871_2$ | $871_6$ | $871_7$ | $873_4$ | $875_1$ |
| Reduc. | $1{,}01\,886_5$ | $886_5$ | $885_7$ | $872_0$ | $873_6$ | $870_2$ | $870_9$ | $871_0$ | $871_8$ | $873_9$ |
| **IV. Clark'sche Elemente.** | | | | | | | | | | |
| $m_2$ | 1,4 2980 | 2980 | 2980 | 4045 | 4705 | 4906 | 4935 | 4948 | 4947 | 4938 |
| $m_3$ | $979_5$ | $978_5$ | 980 | 4036 | $693_5$ | 896 | 924 | $942_5$ | 948 | 937 |
| $m_4$ | 979 | 979 | $979_5$ | 4030 | 690 | 885 | 918 | $941_5$ | $947_5$ | 937 |
| $m_8$ | $982_5$ | $982_5$ | 985 | 3921 | 702 | 890 | 928 | 950 | $952_5$ | 943 |
| 60 | 965 | 964 | $963_5$ | 4051 | 692 | 895 | 921 | 930 | 922 | 919 |
| $C_I$ | $987_5$ | $986_5$ | 989 | 3960 | 705 | 909 | 940 | $952_5$ | 958 | 958 |
| Mittel | $1{,}4\,2978_9$ | $2978_4$ | $2979_5$ | $4007_2$ | $4697_0$ | $4896_8$ | $4927_7$ | $4944_1$ | $4945_8$ | $4938_7$ |
| Reduc. | $1{,}4\,2977_8$ | $977_7$ | $978_1$ | $004_9$ | $695_3$ | $895_4$ | $926_7$ | $943_1$ | $943_5$ | $935_7$ |

Tabelle 4 (Fortsetzung).

| 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| . X. 00 $2^h$ 00 | 7. X. $9^h$ 40 | 8. X. $12^h$ 00 | 9. X. $8^h$ 40 | 9. X. $1^h$ 30 | 9. X. $8^h$ 00 | 10. X. $10^h$ 00 | 10. X. $2^h$ 40 | 11. X. $12^h$ 06 | 11. X. $2^h$ 40 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 9,09 | 9,57 | 11,22 | 11,73 | 13,30 | 16,50 |
| — | — | — | — | −39 | +11 | +8 | $+2_5$ | $+4_5$ | +13 |
| ue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösung). | | | | | | | | | |
| ,01898 | 899 | 898 | 899 | $895_5$ | 894 | $892_5$ | $890_5$ | 888 | 878 |
| 900 | 902 | 901 | 902 | $896_5$ | 895 | 893 | 891 | 888 | 878 |
| 901 | 902 | 901 | $901_5$ | 894 | 893 | 892 | 890 | 887 | 877 |
| 897 | $898_5$ | 898 | 899 | 894 | 893 | 892 | 890 | 887 | $877_5$ |
| 888 | 890 | 890 | 891 | $892_5$ | 892 | 891 | 889 | 886 | 877 |
| 895 | 896 | 896 | $896_5$ | 896 | $895_5$ | 893 | 891 | 888 | 880 |
| 893 | 894 | $894_5$ | 895 | 894 | 894 | $892_5$ | $890_5$ | 887 | 879 |
| 891 | 893 | 893 | 894 | 893 | $893_5$ | $891_5$ | 890 | 887 | 878 |
| 891 | 892 | 893 | 894 | 894 | $894_5$ | 892 | 890 | 887 | 878 |
| 893 | 894 | $893_5$ | 894 | $892_5$ | 893 | 891 | 889 | $886_5$ | $877_5$ |
| 892 | 894 | 894 | 895 | $893_5$ | 894 | $891_5$ | 890 | 887 | $877_5$ |
| 887 | $889_5$ | 889 | 890 | 892 | $892_5$ | 891 | 889 | 886 | 877 |
| ,01 $893_8$ | $895_8$ | $895_1$ | $895_9$ | $894_0$ | $893_7$ | $891_9$ | $890_0$ | $887_0$ | $877_0$ |
| ,01 $891_9$ | $893_0$ | $893_1$ | $894_4$ | $892_7$ | $892_2$ | $890_4$ | $888_8$ | $885_6$ | $876_9$ |
| lte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösung). | | | | | | | | | |
| ,01921 | 920 | 921 | 920 | 890 | 892 | $891_5$ | 890 | $887_5$ | 882 |
| [2123 | 2119 | 2113 | 2111] | 915 | 917 | 908 | 904 | 899 | 887 |
| 948 | 950 | 949 | 950 | 917 | 918 | $911_5$ | 908 | 901 | 884 |
| 959 | 954 | 953 | 952 | 903 | 904 | $901_5$ | 900 | 897 | 886 |
| 903 | 904 | 905 | 907 | 891 | 893 | $890_5$ | $888_5$ | 885 | 875 |
| [2055 | 2057 | 2059 | 2064] | 947 | $944_5$ | 931 | 926 | 915 | 905 |
| $884_5$ | 886 | $884_5$ | 887 | 841 | 865 | 874 | $873_5$ | 877 | 851 |
| $921_5$ | 923 | 922 | 923 | $904_5$ | 905 | 903 | 901 | $897_5$ | $885_5$ |
| ,01 $922_8$ | $922_8$ | $922_4$ | $923_2$ | $901_1$ | $904_8$ | $901_4$ | $898_9$ | $894_9$ | $881_9$ |
| ,01 $920_9$ | $920_5$ | $920_4$ | $921_7$ | $899_8$ | $903_8$ | $899_9$ | $897_5$ | $893_5$ | $880_9$ |
| eue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, verdünnte Lösung). | | | | | | | | | |
| ,01 $865_5$ | 867 | 866 | 867 | 874 | 875 | 877 | $876_5$ | $877_5$ | $877_5$ |
| 868 | $869_5$ | 869 | 870 | 877 | 880 | 882 | 882 | 883 | 881 |
| 876 | 878 | 877 | 879 | 879 | 882 | $884_5$ | 884 | 885 | 882 |
| $884_5$ | 886 | 885 | 886 | $886_5$ | $891_5$ | 895 | $894_5$ | $896_5$ | 894 |
| $879_5$ | 881 | 881 | $881_5$ | $882_5$ | 886 | 889 | 885 | 891 | 888 |
| ,01 $874_7$ | $876_3$ | $875_6$ | $876_7$ | $879_8$ | $882_9$ | $885_5$ | $884_4$ | $886_6$ | $884_5$ |
| ,01 $872_8$ | $874_0$ | $873_6$ | $875_2$ | $878_5$ | $881_4$ | $884_0$ | $883_0$ | $885_2$ | $883_5$ |
| IV. Clark'sche Elemente. | | | | | | | | | |
| ,44938 | $4940_5$ | 4940 | $4940_5$ | 3980 | 3921 | 3730 | 3670 | 3493 | 3119 |
| 937 | 939 | 939 | 940 | $993_5$ | 928 | 734 | 673 | $493_5$ | 123 |
| 937 | 939 | 938 | $938_5$ | 995 | 928 | 734 | 673 | 494 | 126 |
| 941 | 942 | 942 | 941 | $994_5$ | 927 | 734 | 674 | $495_5$ | 134 |
| 918 | 919 | 915 | 918 | 950 | 901 | $711_5$ | 652 | 475 | 100 |
| 958 | 959 | 955 | 951 | 959 | $917_5$ | 726 | 665 | 491 | $126_5$ |
| ,4 $4938_2$ | $4939_7$ | $4938_3$ | $4938_2$ | $3978_7$ | $3920_4$ | $3728_2$ | $3667_8$ | $3490_3$ | $3121_4$ |
| ,4 $4935_5$ | $936_4$ | $935_4$ | $936_2$ | $976_9$ | $918_3$ | $726_1$ | $665_8$ | $488_3$ | $120_0$ |

**Tabelle 4** (Fortsetzung).

| Reihe | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zeit | 12. X. 00 $1^h 48$ | 13. X. $12^h 03$ | 13. X. $2^h 58$ | 14. X. $2^h 50$ | 15. X. $1^h 00$ | 16. X. $11^h 30$ | 16. X. $2^h 58$ | 17. X. $12^h 35$ |
| Temp. | 16,18 | 15,95 | 19,67 | 17,82 | 17,38 | 23,83 | 23,59 | 22,96 |
| Aendrg. in 0,01° | +3 | $-0_5$ | −1 | −2 | −1 | −9 | −8 | −10 |
| **I. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösun** | | | | | | | | |
| $a_1$ | 1,01879 | $879_5$ | 866 | $872_5$ | 874 | 847 | 847 | 850 |
| $a_2$ | 879 | $879_5$ | $866_5$ | 873 | 874 | 847 | 847 | 849 |
| $a_3$ | 878 | 879 | $865_5$ | 872 | 873 | 846 | $846_5$ | 849 |
| $a_4$ | 879 | 879 | 866 | $872_5$ | $873_5$ | 846 | 847 | 849 |
| $a_5$ | 878 | 878 | 865 | 871 | 872 | 846 | $846_5$ | 848 |
| $a_{11}$ | 880 | 880 | 867 | $873_5$ | 874 | 848 | 848 | 851 |
| $a_{12}$ | 879 | 879 | $865_5$ | $872_5$ | 873 | 847 | $846_5$ | 850 |
| $a_{13}$ | $878_5$ | $878_5$ | 865 | 872 | 873 | 846 | 846 | 849 |
| $a_{14}$ | 879 | $878_5$ | 865 | 872 | 873 | 846 | 846 | 849 |
| $a_{15}$ | 878 | 878 | 865 | 872 | $872_5$ | 846 | 846 | 849 |
| $a_{16}$ | 878 | $878_5$ | 865 | 872 | 873 | 845 | 846 | 849 |
| $a_{17}$ | 878 | $879_5$ | 865 | 872 | 873 | 846 | 846 | 849 |
| Mittel | $1,01878_6$ | $878_9$ | $865_5$ | $872_2$ | $873_2$ | $846_8$ | $846_5$ | $849_2$ |
| Reduc. | $1,01876_9$ | $878_0$ | $864_6$ | $871_1$ | $872_1$ | $845_5$ | $846_0$ | $848_9$ |
| **II. Alte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösu** | | | | | | | | |
| **341** | 1,01882 | 882 | 873 | 877 | $876_5$ | 859 | 857 | 859 |
| **354** | 888 | 889 | 875 | 882 | 882 | $854_5$ | 855 | 857 |
| **361** | 888 | $887_5$ | $863_5$ | $877_5$ | 879 | $839_5$ | 842 | $848_5$ |
| **363** | 888 | 888 | 874 | 882 | 883 | 855 | 855 | 859 |
| **364** | 877 | 877 | 863 | 870 | 871 | $844_5$ | 845 | 848 |
| **368** | 899 | 899 | $885_5$ | 889 | 890 | 863 | 860 | 864 |
| **378** | 873 | 880 | 849 | 876 | 879 | 826 | 836 | 849 |
| ***O*** | 888 | 889 | 873 | 882 | $882_5$ | 855 | $854_5$ | 858 |
| Mittel | $1,01885_4$ | $886_4$ | $869_5$ | $879_4$ | $880_4$ | $849_6$ | $850_6$ | $855_3$ |
| Reduc. | $1,01883_7$ | $885_5$ | $868_6$ | $878_3$ | $879_3$ | $848_8$ | $850_1$ | $855_0$ |
| **III. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, verdünnte Lösu** | | | | | | | | |
| $A_1$ | 1,01878 | 877 | 878 | $876_5$ | 876 | $874_5$ | 875 | 874 |
| $A_2$ | 883 | 883 | 883 | 883 | 882 | 880 | 881 | $881_5$ |
| $A_3$ | 886 | 886 | $884_5$ | 886 | 884 | $881_5$ | 882 | $883_5$ |
| $A_4$ | 898 | $897_5$ | 896 | 898 | 897 | 894 | $894_5$ | 895 |
| $A_5$ | 893 | 893 | $891_5$ | 893 | 892 | 890 | 890 | $891_5$ |
| Mittel | $1,01887_6$ | $887_3$ | $886_6$ | $887_3$ | $886_2$ | $884_0$ | $884_5$ | $885_1$ |
| Reduc. | $1,01885_9$ | $886_4$ | $885_7$ | $886_2$ | $885_1$ | $883_2$ | $884_0$ | $884_3$ |
| **IV. Clark'sche Elemente.** | | | | | | | | |
| $m_2$ | 1,43154 | 3182 | 2734 | 2957 | $3007_5$ | 2194 | 2224 | 2305 |
| $m_3$ | 153 | 181 | 735 | 956 | 3006 | $198_5$ | 226 | $305_5$ |
| $m_4$ | 153 | 181 | 738 | $955_5$ | 3005 | 201 | 227 | 305 |
| $m_8$ | $153_5$ | 181 | 781 | 969 | 3009 | [291] | [312] | [372] |
| **60** | 135 | 162 | 714 | 940 | $2989_5$ | $174_5$ | 205 | 289 |
| $C_I$ | $160_5$ | 184 | 776 | 959 | 2991 | [269] | [292] | [335] |
| Mittel | $1,43151_5$ | $3178_5$ | $2746_3$ | $2956_1$ | $3001_3$ | $2192_0$ | $2220_5$ | $2301_1$ |
| Reduc. | $1,43149_1$ | $177_2$ | $745_0$ | $954_6$ | $2999_8$ | $190_9$ | $219_8$ | $300_7$ |

Tabelle 4 (Fortsetzung).

| e | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 18. X. 00 $12^h 10$ | 18. X. $2^h 45$ | 19. X. $2^h 00$ | 20. X. $10^h 40$ | 20. X. $1^h 55$ | 21. X. $12^h 20$ | 22. X. $2^h 20$ | 23. X. $12^h 20$ | 24. X. $12^h 30$ |
| . | 29,96 | 29,94 | 19.76 | 18,68 | 15,28 | 15,79 | 0 | 0 | 0 |
| : | $+10_5$ $-10_5$ | $+0_5$ $-1_5$ | −2 | −2 | 0 | $-1_5$ | — | — | — |
| Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösung). | | | | | | | | | |
| | 1,01814 | 815 | $860_5$ | 865 | 876 | 876 | 893 | 894 | $893_5$ |
| | 814 | 815 | 860 | 864 | 875 | 876 | 891 | 894 | 895 |
| | 813 | 814 | 860 | — | 875 | 875 | 905 | 904 | 900 |
| | $813_5$ | 814 | 861 | — | 876 | 876 | 893 | 895 | 894 |
| | 813 | 813 | $858_5$ | — | 873 | 875 | 876 | 879 | 880 |
| | 815 | 816 | 861 | — | 876 | 876 | 892 | 891 | 890 |
| | 817 | $817_5$ | 860 | — | 874 | 875 | 887 | 887 | $886_5$ |
| | 814 | 815 | 860 | – | $874_5$ | 875 | $886_5$ | 886 | $885_5$ |
| | $813_5$ | 815 | 859 | — | 872 | 873 | 878 | 879 | 881 |
| | $813_5$ | 814 | $859_5$ | $864_5$ | 874 | $874_5$ | 886 | 887 | 887 |
| | 813 | 814 | $859_5$ | $864_5$ | 873 | $874_5$ | 880 | 881 | 883 |
| | $814_5$ | 815 | 859 | 864 | $872_5$ | 874 | 877 | $877_5$ | 878 |
| l | $1,01814_0$ | $814_8$ | $859_8$ | $864_4$ | $874_2$ | $875_0$ | $887_0$ | $887_9$ | $887_8$ |
| : | $1,01814_4$ | $814_4$ | $859_8$ | $864_4$ | $874_0$ | $875_1$ | $885_6$ | $886_9$ | $887_2$ |
| Alte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösung). | | | | | | | | | |
| | $1,01831_5$ | $831_5$ | 862 | 869 | 874 | 879 | 887 | 1891 | 1895 |
| | 822 | 820 | 870 | — | 887 | 888 | [982 | 2043 | 2059] |
| | 805 | 808 | 893 | 895 | $915_5$ | 908 | 960 | 1949 | $1944_5$ |
| | $821_5$ | 823 | 871 | — | 886 | 888 | 919 | 935 | 945 |
| | 814 | 814 | 859 | — | 874 | $874_5$ | 898 | 897 | 896 |
| | 828 | 827 | 868 | — | $883_5$ | 886 | [919 | 936 | 948] |
| | $784_5$ | 797 | 883 | $880_5$ | 899 | 888 | 935 | 900 | 893 |
| | $819_5$ | 821 | 870 | $874_5$ | 886 | 887 | 924 | 925 | 921 |
| l | $1,01815_7$ | $817_7$ | $872_0$ | $879_7$ | $881_1$ | $887_3$ | $920_5$ | $916_2$ | $915_7$ |
| : | $1,01816_1$ | $817_3$ | $872_0$ | $879_9$ | $887_9$ | $887_4$ | $919_1$ | $915_2$ | $915_1$ |
| . Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, verdünnte Lösung). | | | | | | | | | |
| | 1,01874 | 874 | $872_5$ | — | 871 | 874 | 856 | 862 | 862 |
| | 880 | 881 | 881 | — | 879 | 880 | 861 | 864 | 863 |
| | 879 | 880 | 885 | — | 882 | 883 | 861 | 871 | 873 |
| | $893_5$ | 893 | 896 | — | 896 | 895 | 881 | 881 | 881 |
| | 889 | 889 | 890 | — | 885 | 890 | 854 | 873 | 875 |
| l | $1,01883_1$ | $883_4$ | $884_9$ | — | $882_6$ | $884_4$ | $862_6$ | $870_2$ | $870_8$ |
| : | $1,01883_5$ | $883_0$ | $884_9$ | — | $882_4$ | $884_5$ | $861_2$ | $869_2$ | $870_2$ |
| IV. Clark'sche Elemente. | | | | | | | | | |
| | 1,41356 | 1359 | 2703 | 2845 | 3248 | 3205 | 4861 | 4954 | $4953_5$ |
| | 362 | 363 | 700 | 846 | 246 | 206 | 848 | 939 | 951 |
| | 366 | 365 | 694 | $843_5$ | 241 | $205_5$ | 828 | 942 | 951 |
| | [523] | [522] | $693_5$ | $818_5$ | 173 | 141 | 849 | 951 | 956 |
| | 344 | $344_5$ | 700 | 836 | $246_5$ | 194 | 884 | 945 | $941_5$ |
| | [464] | $[466_5]$ | [625] | $804_5$ | 177 | 180 | 896 | 962 | 960 |
| l | $1,41357_0$ | $1357_9$ | $2698_1$ | $2832_2$ | $3221_9$ | $3188_6$ | $4861_0$ | $4948_8$ | $4952_2$ |
| : | $1,41357_6$ | $357_3$ | $698_1$ | $832_5$ | $221_6$ | $188_7$ | $859_0$ | $947_4$ | $951_3$ |

**Tabelle 4 (Fortsetzung).**

| Reihe | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zeit | 25. X. 00 $1^h$ 35 | 26. X. $12^h$ 15 | 27. X. $2^h$ 20 | 28. X. $10^h$ 20 | 29. X. $12^h$ 50 | 30. X. $11^h$ 40 | 31. X. $2^h$ 37 | 1. XI. $11^h$ 30 |
| Temp. | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Aendrg. in 0,01° | — | — | — | — | — | — | — | — |
| **I. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösu** | | | | | | | | |
| $a_1$ | 1,01 893 | $892_5$ | 893 | 894 | 893 | 894 | 894 | 894 |
| $a_2$ | 896 | $896_5$ | 898 | 900 | $899_5$ | 901 | 901 | $901_5$ |
| $a_3$ | 898 | 897 | 896 | 896 | 895 | 896 | $895_5$ | 895 |
| $a_4$ | $893_5$ | $893_5$ | 894 | 895 | 894 | 896 | 896 | 896 |
| $a_5$ | $881_5$ | $881_5$ | 883 | 884 | 884 | $885_5$ | 886 | 886 |
| $a_{11}$ | 890 | $889_5$ | 891 | 892 | 891 | 892 | 892 | 892 |
| $a_{12}$ | 887 | $886_5$ | 888 | $889_5$ | 889 | 890 | $890_5$ | 891 |
| $a_{13}$ | 886 | $885_5$ | 887 | 888 | 888 | 889 | 889 | 889 |
| $a_{14}$ | 882 | $882_5$ | 885 | 886 | 886 | $887_5$ | 888 | 888 |
| $a_{15}$ | 887 | $886_5$ | 888 | 889 | 888 | $889_5$ | $889_5$ | 890 |
| $a_{16}$ | 885 | 885 | 887 | $888_5$ | 888 | 889 | 890 | 890 |
| $a_{17}$ | 879 | $879_5$ | $881_5$ | 883 | 883 | 883 | 885 | 885 |
| Mittel | 1,01 $888_2$ | $888_0$ | $889_3$ | $890_4$ | $889_9$ | $891_0$ | $891_4$ | $891_5$ |
| Reduc. | 1,01 $888_1$ | $888_3$ | $889_2$ | $890_3$ | $890_2$ | $891_1$ | $891_7$ | $891_8$ |
| **II. Alte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösu** | | | | | | | | |
| 341 | 1,01 1901 | 1904 | $1909_5$ | 1922 | 1916 | 1920 | 1922 | $1923_5$ |
| 354 | [2061 | $2060_5$ | 2058 | 2057 | 2051 | 2048 | 2046 | 2043 |
| 361 | 1942 | 1941 | 1942 | 1943 | 1942 | 1943 | 1943 | 1944 |
| 363 | 951 | $948_5$ | 951 | $950_5$ | 949 | 948 | 948 | 948 |
| 364 | 898 | $899_5$ | $902_5$ | 905 | $906_5$ | 908 | 908 | 909 |
| 368 | [955 | $961_5$ | 970 | 975 | $979_5$ | $982_5$ | 987 | 980 |
| 378 | 888 | 887 | 887 | 887 | 886 | 888 | 888 | 888 |
| *O* | 919 | 919 | 920 | 919 | $917_5$ | $918_5$ | 919 | $918_5$ |
| Mittel | 1,01 $916_5$ | $916_5$ | $918_2$ | $919_4$ | $919_5$ | $920_9$ | $921_3$ | $921_8$ |
| Reduc. | 1,01 $916_4$ | $916_8$ | $918_1$ | $919_3$ | $919_8$ | $921_0$ | $921_6$ | $922_1$ |
| **III. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, verdünnte Lösu** | | | | | | | | |
| $A_1$ | 1,01 861 | $860_5$ | $860_5$ | 861 | 860 | 861 | 861 | 861 |
| $A_2$ | $862_5$ | 862 | $862_5$ | $863_5$ | 862 | 864 | 864 | 864 |
| $A_3$ | 873 | $873_5$ | 873 | 874 | $873_5$ | $875_5$ | $875_5$ | $875_5$ |
| $A_4$ | 880 | $879_5$ | 880 | 881 | 880 | 882 | 882 | 882 |
| $A_5$ | $875_5$ | 874 | 874 | 875 | 874 | $875_5$ | 876 | 876 |
| Mittel | 1,01 $870_4$ | $869_9$ | $870_0$ | $870_9$ | $869_9$ | $871_6$ | $871_7$ | $871_7$ |
| Reduc. | 1,01 $870_3$ | $870_2$ | $869_9$ | $870_8$ | $870_2$ | $871_7$ | $872_0$ | $872_0$ |
| **IV. Clark'sche Elemente.** | | | | | | | | |
| $m_2$ | 1,44 947 | 4941 | 4928 | 4930 | 4929 | 4930 | 4927 | $4929_5$ |
| $m_3$ | 949 | $943_5$ | 932 | $934_5$ | 933 | 933 | $930_5$ | $932_5$ |
| $m_4$ | 950 | 945 | 933 | 935 | $933_5$ | $933_5$ | $930_5$ | 933 |
| $m_8$ | $953_5$ | $948_5$ | 935 | 936 | 934 | 934 | 931 | 933 |
| 60 | 935 | $930_5$ | 921 | 915 | 912 | $911_5$ | 909 | 911 |
| $C_I$ | $955_5$ | $952_5$ | $950_5$ | 944 | 936 | 934 | 930 | $932_5$ |
| Mittel | 1,44 $948_3$ | $4943_5$ | $4933_2$ | $4932_4$ | $4929_6$ | $4929_3$ | $4926_3$ | $4928_6$ |
| Reduc. | 1,44 $948_2$ | $943_9$ | $933_1$ | $932_3$ | $4930_0$ | $929_4$ | $826_7$ | $929_0$ |

Tabelle 4 (Fortsetzung).

| Reihe | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zeit | 2. XI. 00<br>$2^h$ 30 | 3. XI.<br>$1^h$ 55 | 4. XI.<br>$12^h$ 22 | 5. XI.<br>$2^h$ 52 | 6. XI.<br>$2^h$ 20 | 6. XI.<br>$8^h$ 05 | 7. XI.<br>$12^h$ 32 | 7. XI.<br>$2^h$ 45 | 16. XI.<br>$2^h$ 15 |
| Temp. | 5,26 | 5,06 | 18,73 | 17,16 | 6,86 | 7,01 | 3,08 | 4,27 | 17,44 |
| Ändrg. 0,01° | +17 | −10<br>− $6_5$ | −2<br>0 | $-2_5$<br>+1 | −2<br>+8 | −6<br>+4 | − 1<br>+10 | $+6_5$ | +2 |
| **I. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).** | | | | | | | | | |
| $a_1$ | 1,01 $893_5$ | 893 | $866_5$ | 874 | $894_5$ | 894 | 899 | $897_5$ | $870_5$ |
| $a_2$ | $895_5$ | 895 | 867 | $874_5$ | 893 | $893_5$ | 905 | 902 | $870_5$ |
| $a_3$ | 892 | 892 | 866 | $873_5$ | 900 | 899 | 919 | 904 | 870 |
| $a_4$ | $893_5$ | 893 | $866_5$ | $874_5$ | 896 | 895 | $903_5$ | 901 | $870_5$ |
| $a_5$ | $890_5$ | 890 | $865_5$ | 873 | 886 | $886_5$ | 892 | 892 | 870 |
| $a_{11}$ | 894 | 894 | 868 | $874_5$ | 893 | 894 | 896 | 896 | 871 |
| $a_{12}$ | 894 | 894 | 868 | $874_5$ | 890 | $891_5$ | $893_5$ | $893_5$ | $871_5$ |
| $a_{13}$ | $893_5$ | 893 | 866 | $873_5$ | $891_5$ | $892_5$ | 894 | 893 | $869_5$ |
| $a_{14}$ | 893 | 893 | 866 | 873 | $890_5$ | $891_5$ | 891 | 890 | $869_5$ |
| $a_{15}$ | 892 | 892 | 866 | 873 | $890_5$ | $891_5$ | 895 | 894 | 869 |
| $a_{16}$ | $893_5$ | 894 | 866 | 873 | $890_5$ | 891 | $892_5$ | 892 | 869 |
| $a_{17}$ | 890 | 891 | 866 | 873 | 889 | $889_5$ | 891 | $890_5$ | 869 |
| Mittel | 1,01 $892_9$ | $892_8$ | $866_5$ | $873_7$ | $892_0$ | $892_5$ | $897_6$ | $895_5$ | $870_0$ |
| Reduc. | 1,01 $893_6$ | $893_3$ | $866_8$ | $872_7$ | $891_0$ | $891_4$ | $896_9$ | $895_0$ | $870_6$ |
| **II. Alte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).** | | | | | | | | | |
| **341** | 1,01 890 | 891 | 873 | 877 | 892 | 892 | 1927 | 1917 | 876 |
| **354** | $932_5$ | 945 | 875 | 883 | 925 | $925_5$ | [2036] | [2012] | $878_5$ |
| **361** | 926 | 926 | 880 | 888 | 943 | 940 | 1952 | 1941 | $865_5$ |
| **363** | $906_5$ | 907 | 876 | 884 | 917 | 919 | $974_5$ | 956 | $879_5$ |
| **364** | 892 | 894 | 868 | 871 | $896_5$ | 896 | 915 | 908 | 865 |
| **368** | 931 | 935 | 878 | $872_5$ | 904 | 906 | [$935_5$] | [926] | 882 |
| **378** | 869 | $877_5$ | $860_5$ | 872 | 923 | 917 | 928 | 911 | 876 |
| ***O*** | $906_5$ | 909 | 877 | 883 | $919_5$ | 917 | 937 | $926_5$ | 880 |
| Mittel | 1,01 $906_7$ | $910_6$ | $873_4$ | $878_8$ | $915_0$ | $914_1$ | $938_9$ | $926_7$ | $875_3$ |
| Reduc. | 1,01 $907_4$ | $911_1$ | $873_7$ | $877_8$ | $915_0$ | $913_0$ | $938_2$ | $926_2$ | $875_9$ |
| **III. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, verdünnte Lösung).** | | | | | | | | | |
| $A_1$ | 1,01 $866_5$ | $866_5$ | $874_5$ | 876 | 867 | 866 | 865 | 866 | 873 |
| $A_2$ | $869_5$ | $870_5$ | 880 | 882 | 867 | 867 | 865 | 867 | 879 |
| $A_3$ | $875_5$ | 875 | 883 | 885 | 866 | 865 | 876 | 876 | $880_5$ |
| $A_4$ | $884_5$ | $884_5$ | $893_5$ | 896 | 885 | 884 | $886_5$ | 885 | $892_5$ |
| $A_5$ | $879_5$ | $879_5$ | 889 | 892 | 869 | $869_5$ | $870_5$ | 872 | 888 |
| Mittel | 1,01 $875_1$ | $875_2$ | $884_0$ | $886_2$ | $870_8$ | $870_3$ | $872_6$ | $873_2$ | $882_6$ |
| Reduc. | 1,01 $875_8$ | $875_7$ | $884_8$ | $885_2$ | $869_8$ | $869_2$ | $871_9$ | $872_7$ | $883_2$ |
| **IV. Clark'sche Elemente.** | | | | | | | | | |
| $m_2$ | 1,4 $4384_5$ | 4396 | 2842 | 3036 | 4170 | 4167 | 4598 | $4494_5$ | 2993 |
| $m_3$ | 392 | $401_5$ | $846_5$ | 036 | 160 | 160 | 590 | 490 | 2995 |
| $m_4$ | 394 | $401_5$ | 846 | 036 | $150_5$ | 153 | 583 | 488 | 2995 |
| $m_5$ | 392 | 402 | 850 | 023 | [035 | 035 | $481_5$ | 399] | 3012 |
| 60 | 360 | $374_5$ | 826 | 020 | $193_5$ | $184_5$ | 604 | 485 | 2975 |
| $C_I$ | 367 | $393_5$ | 866 | 029 | [088 | $073_5$ | 517 | $401_5$] | 3001 |
| Mittel | 1,4 $4381_6$ | $4394_8$ | $2846_1$ | $3030_0$ | $4168_3$ | $4166_1$ | $4593_7$ | $4489_4$ | $2995_2$ |
| Reduc. | 1,4 $4382_6$ | $395_5$ | $846_5$ | $028_6$ | $167_1$ | $164_5$ | $592_7$ | $488_7$ | $996_1$ |

gegeben, da diese Angaben für die Tab. 3 von geringerer Bedeutung sind, denn die Elemente $a_6$ bis $a_{10}$ befanden sich stets auf Zimmertemperatur.[1]) Die Temperatur der Elemente $a_6$ bis $a_{10}$ ist im Kopf der Tab. 3 aufgeführt, ausserdem unter den Beobachtungszahlen der Mittelwert derselben und der nach der früher angegebenen Formel (p. 6) auf 20° umgerechnete Mittelwert.

Da dieser letztere von der Zahl $1{,}01860_0$ der Formel zum Teil bis zu etwa 2 Hunderttausendtel abweicht, so wurden diese kleinen Differenzen als Reductionen an den verschiedenen Mittelwerten der Tab. 4 noch angebracht[2]), weil ja, wie bereits auf p. 16 erwähnt, der Mittelwert aus diesen 5 Elementen den Normalwert repräsentiren soll. Auf diese Weise sind die *„reducirten Mittel“* der Tab. 4 erhalten. Im Kopf der Tab. 4 sind, ausser den Reihennummern, der Anfangszeit der Beobachtungen und der Mitteltemperatur, die Aenderungen der Temperatur während der betreffenden Reihe in $^1/_{100}{}^0$ mitgeteilt. Bei Angabe nur einer solchen Zahl ist die Temperatur am Anfang und Ende der Reihe gemessen worden, bei Angabe mehrerer Zahlen entsprechend öfter.

Die Kenntnis der Constanz der Temperatur während der Messungsreihe ist vor allem für die Clarkelemente von Wichtigkeit wegen ihres grossen Temperaturcoefficienten. Meist sind indes die Aenderungen so klein, dass sie das Resultat nicht wesentlich beeinflussen können.

Die *bei 0° angestellten Versuche* wurden über eine längere Zeit ausgedehnt, um etwaige Aenderungen bei den Elementen zu constatiren (vgl. Tab. 4, Reihe 4 bis 14 vom 1. X. bis 9. X. 1900 und Reihe 36 bis 47 vom 22. X. bis 2. XI.).

Reihe 4 und 5 kommen für die Clarkelemente nicht in Betracht, da das Petroleumbad die Temperatur von 0° noch nicht erreicht hatte.[3]) Immerhin ist es bei diesen Reihen

1) Bei den Reihen 4 bis 10 standen diese Elemente, von Luft umgeben, in einem mit Thermometer versehenen Holzkasten, bei allen folgenden Reihen in einem Petroleumbad.

2) Bei den Clarkelementen mit 1,4 multiplicirt.

3) Der Zinkkasten *a* von Fig. 1 war bei diesen zwei Reihen nicht ganz von Eis umgeben.

interessant, dass die Cadmiumelemente der Gruppe I zur selben Zeit schon fast genau richtig sind.

In Reihe 7 haben die Clarkelemente ihren definitiven Wert ziemlich erreicht. In den Reihen 8 und 9 zeigt die elektromotorische Kraft derselben ein Maximum; diese Erscheinung tritt bei der späteren Wiederholung der Messungen bei 0° (Reihe 37 und 38) noch deutlicher hervor. Die erste Reihe (36) kommt hier für die Clarkelemente ebenfalls nicht in Betracht, da das Petroleumbad die Temperatur 0° noch nicht ganz angenommen hatte. Bei der grossen Wärmecapacität des Apparates dauerte es nämlich lange Zeit, bis die Temperatur endgültig erreicht war.

Die mit *a* bezeichneten Cadmiumelemente zeigen bei 0° keine so gute Uebereinstimmung wie bei Zimmertemperatur; die Abweichungen gehen hier etwa bis zu 1 Zehntausendtel vom Mittel. Der Mittelwert der Elemente steigt bei beiden Serien langsam um etwas weniger als 1 Zehntausendtel an.

*Besonders wichtig aber ist es, dass keines der neuen 17 Cadmiumelemente mit 13 proc. Amalgam (Gruppe I u. III) bei 0° eine bemerkenswerte Unregelmässigkeit zeigt von der Art, wie es bei den älteren Elementen mit 14,3 proc. Amalgam der Fall ist.*

Bei den älteren Cadmiumelementen mit 14,3 proc. Amalgam (Gruppe II) ist bemerkenswert, dass die Elemente, welche schon früher die grösste Abweichung zeigten (Nr. 354 u. 368, vgl. p. 13), dieselbe Erscheinung wieder ergeben; bei den Reihen 36 bis 47 ist die Abweichung indessen erheblich geringer als bei der ersten Abkühlung auf 0°. Bei der ersten Serie von 0° ist Nr. 354 etwa 2,0 Tausendtel zu gross, bei der zweiten 1,4, ferner Nr. 368 bei der ersten Serie 1,3, bei der zweiten 0,6 Tausendtel; in beiden Fällen ist die Abweichung bei der zweiten Serie um etwa $^1/_2$ Tausendtel geringer. Element Nr. 354 zeigt in beiden Serien ein Maximum der elektromotorischen Kraft bald nach der Abkühlung auf 0° (ähnlich wie es bei den Clarkelementen der Fall ist); bei Nr. 368 wächst die elektromotorische Kraft dauernd um einige Zehntausendtel. Die übrigen Elemente der Gruppe II zeigen weit geringere Abweichungen; keines derselben wäre auch bei 0° als unbrauchbar zu bezeichnen. Im übrigen zeigen sie sehr

verschiedenartiges Verhalten, das aber für dasselbe Element in beiden Serien ziemlich übereinstimmend ist.

Die Endwerte der einzelnen Elemente in Reihe 14 und Reihe 47 sind mit Ausnahme der zwei stark abweichenden Elemente in recht guter Uebereinstimmung (grösste Abweichung 5 Hunderttausendtel).

Zur Ableitung der Mittelwerte für die verschiedenen Elementengruppen bei $0^0$ wurden die Reihen 4, 5, 6 und 36 aus den bereits erwähnten Gründen ausgeschlossen; ferner wurden hierbei in Gruppe II die abweichenden Elemente Nr. 354 und Nr. 368 nicht benutzt. Die Mittelwerte der Reihen 7 bis 14 und 37 bis 47 stimmen übrigens nahe überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

| Reihe | 7 bis 14 | 37 bis 47 | Mittel |
|---|---|---|---|
| Gruppe I: Cadm.-Elem. (13 % Am., ges. Lös.) | $1{,}01891_5$ | $889_8$ | $890_5$ |
| „ II: „ „ (14,3 % „ „ „ ) | $921_7$ | $918_9$ | $920_5$ |
| „ III: „ „ (13 % „ unges. „ ) | $872_8$ | $870_9$ | $872_0$ |
| „ IV: Clark'sche Elemente | $1{,}44936_6$ | $936_5$ | $936_5$ |

Nach der ersten Serie bei $0^0$ wurden die Elemente, so schnell es bei der grossen Wärmecapacität des Apparates möglich war, auf etwa $10^0$ gebracht, was besonders für die bei $0^0$ stark abweichenden Cadmiumelemente mit 14,3 proc. Amalgam von Interesse war (Reihe 15 u. 16). Diese Elemente, Nr. 354 und 368, sind bei 9 bis $10^0$ nur noch 1,5 bez. 4 Zehntausendtel grösser als der Mittelwert der Gruppe II. Da Nr. 368 auch bei Zimmertemperatur um etwa 1 Zehntausendtel zu hoch ist, so bleibt für dieses Element bei etwa $10^0$ noch eine Abweichung von rund 3 Zehntausendtel von der Temperaturformel übrig. Für die meisten Messungen wäre es also als Normal noch gut zu verwenden; für Messungen, welche eine grössere Genauigkeit beanspruchen, ist man übrigens nicht genötigt, Elemente mit 14,3 proc. Cadmiumamalgam gerade bei $10^0$ zu verwenden, sondern man wird sie besser auf Zimmertemperatur bringen, bei der sie sich völlig normal verhalten. Die Frage, von welcher Temperatur an die stark abweichenden Elemente zu benutzen sind, lässt sich natürlich nicht scharf entscheiden, da dies von dem verlangten Grade der Genauigkeit abhängt und da die Abweichungen mit wachsender Temperatur sich stetig der Null nähern. Auch wird man

in solchen Fällen als Normalwert das Mittel mehrerer Elemente wählen, wobei derartige Unregelmässigkeiten bedeutend verringert werden. In diesem Fall ist z. B. der Mittelwert der 8 Elemente mit 14,3 proc. Amalgam bei 10° nur um etwa 1 Zehntausendtel höher als der von Gruppe I. Die übrigen Elemente der Gruppe II zeigen bei 10° ebenfalls nur noch geringe Abweichungen vom Mittelwert, wenn man ihre Abweichung bei Zimmertemperatur noch in Rücksicht zieht.

Das Element Nr. 368 ist bereits im Jahre 1896 eingehend bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden (von —16 bis +40°). Es zeigte damals ein ähnliches Verhalten bei tieferen Temperaturen wie jetzt; durch Erwärmen desselben auf über 40° war es damals gelungen, das Element bei 0° normal zu erhalten, doch wurde es nachher von selbst wieder anomal.

Für die Berechnung der Resultate wurde nur Reihe 16 benutzt, da Reihe 15 zu schnell nach der Temperaturerhöhung beobachtet wurde und da auch die Temperaturänderung während der Reihe ziemlich erheblich war (etwa 0,4°).

In den folgenden Reihen 17 bis 31 wird die Temperatur in kleineren Stufen allmählich bis auf etwa 30° erhöht, dann wird in den Reihen 32 bis 35 nochmals bei Zimmertemperatur gemessen.

Für die Cadmiumelemente wurden die Reihen Nr. 29 und 33, da sie unvollständig sind, ausgeschlossen; für die Clarkelemente ebenso die Reihen Nr. 23, 29, 32, 33 und 34, die meistens schnell nach der Aenderung der Temperatur des Bades beobachtet wurden. Bei dem grossen Temperaturcoefficienten (bei 20° etwa 25 mal so gross als derjenige der Cadmiumelemente mit gesättigter Lösung) und der starken thermischen Nachwirkung der Clark'schen Elemente war in der Auswahl der Reihen eine gewisse Vorsicht geboten.

Die Ausschliessung der Reihen ist bereits vor der Zusammenstellung der Resultate aus inneren Gründen erfolgt. Bei den Clarkelementen betrifft sie meist die erste der Reihen, die nach einer grösseren Temperaturänderung angestellt war. Man darf annehmen, dass bei der zweiten und den folgenden Reihen der endgültige Wert der elektromotorischen Kraft sicherer erreicht sein wird, besonders da schon eine Zeit lang vor Beobachtung

der ersten Reihe einer Temperaturgruppe die Temperatur nach Möglichkeit constant gehalten wurde. Bei unserer Versuchsanordnung war es allerdings für die hohen Temperaturen nicht möglich, diese von einem zum anderen Tage constant zu halten; die Temperatur ging in diesem Falle bis zum nächsten Tag wieder um einige Grade zurück.

Uebrigens stimmen auch die ausgeschlossenen Reihen in den meisten Fällen mit dem Formelwert recht befriedigend, wie man sich aus Tab. 4 im Verein mit den Tab. 5 und 6 überzeugen kann. Nur bei den sofort nach der Temperaturänderung angestellten Reihen ergeben sich grössere Abweichungen (z. B. Reihe 23).

Einige Clarkelemente zeigen eine besonders starke thermische Nachwirkung; es sind dies die Elemente $m_8$ und $C_1$ in den Reihen 26 bis 28, 30 und 31, sowie $C_1$ in Reihe 32. Diese Elemente wurden deshalb in den erwähnten Reihen ausgeschlossen, da sie offenbar ihren richtigen Wert noch nicht angenommen hatten, während sie bei den lange Zeit dauernden Messungen bei 0° kein auffallendes Verhalten zeigten. Ein besonderer Grund hierfür ist nicht recht ersichtlich, vielleicht ist er darin zu suchen, dass die Krystalle fest zusammengewachsen und mit nur wenig Lösung durchfeuchtet waren.

Nach der zweiten Messungsserie bei 0° (Reihe 36 bis 47), die bereits besprochen ist, wurden noch je zwei Reihen bei etwa 5°, 18°, 7° und 3 bis 4° beobachtet, um namentlich noch einige Temperaturen zwischen 0° und 10° zu erhalten. Die letzte Reihe 56 bei Zimmertemperatur wurde am 16. XI. 1900 gemessen, nachdem sich die Elemente längere Zeit auf dieser Temperatur befunden hatten. Zuletzt waren sie am 7. XI. auf 4° abgekühlt und gleich darauf wieder auf Zimmertemperatur gebracht worden.

Für die Mittelbildung sind bei den Cadmiumelementen in Gruppe II in Reihe 54 und 55 (3 bis 4°) wieder die Elemente Nr. 354 und 368 wegen ihres abnormen Verhaltens bei tieferen Temperaturen ausgeschlossen. Ebenso wurden in Gruppe IV die Clarkelemente Nr. 60 und $C_1$, die auch bei hoher Temperatur eine auffallend grosse thermische Nachwirkung zeigten, in den Reihen 52 bis 54 (7° und 3 bis 4°) nicht zur Mittelbildung

herangezogen. Bei dieser Gruppe sind für die späteren Betrachtungen aus den früher bereits angegebenen Gründen die Reihen 50 und 52 bis 55 nicht berücksichtigt worden.

Reihe 56, die nach längerem Verweilen der Elemente auf Zimmertemperatur angestellt ist, gestattet deshalb eine directe Vergleichung mit den Reihen 1 bis 3. Die auf 20° C reducirten Mittelwerte sind:

| | |
|---|---|
| Für die Elemente $a_6$ bis $a_{10}$ (Tab. 3) . . . . . . . | $1{,}01859_4$ |
| " " übrigen Elemente $a$ (Tab. 4, Gr. 1) . . . . . | $861_8$ |
| Gesamtmittel | $1{,}01860_7$ |
| Für die Elemente mit 14,3 proc. Amalgam (Gruppe II) | $1{,}01866_6$ |

Das Mittel der Elemente der Gruppe II ist also um sechs Hunderttausendtel höher als dasjenige aller mit $a$ bezeichneten Elemente, und das Mittel $a_6$ bis $a_{10}$ um ein Hunderttausendtel kleiner als das Gesamtmittel. Dies Resultat ist identisch dasselbe, wie bei den Reihen 1 bis 3 (vgl. p. 18 u. 19).

Die Elemente der Tab. 4 haben sich also trotz der wiederholten Abkühlung und Erwärmung zwischen den Temperaturen 0° und 30° gegen die Elemente $a_6$ bis $a_{10}$ der Tab. 3, die stets auf Zimmertemperatur gehalten wurden, in keiner Weise relativ geändert.

Für eine möglichst scharfe Ermittelung der Temperaturcoefficienten würde es jedenfalls zweckmässiger sein, eine geringe Zahl von Elementen jeder Sorte unter continuirlicher Aenderung der Temperatur aufwärts und abwärts bei genau denselben Punkten zu messen. Uns lag aber gerade daran, eine grosse Zahl von Elementen in ganz unregelmässiger Weise, ähnlich wie dies auch im praktischen Gebrauch der Fall sein wird, grossen Temperaturänderungen zu unterwerfen, um so unter möglichst ungünstigen Umständen die verschiedenen Elementensorten zu studiren. Dieser Gesichtspunkt darf für die folgenden Betrachtungen nicht ausser acht gelassen werden; übrigens bestätigen die vorstehenden Messungen, wie nunmehr gezeigt werden soll, die früher aufgestellten Temperaturformeln in erfreulicher Weise.

*Prüfung der früher aufgestellten Temperaturformeln.* Die vorstehend ausführlich besprochenen Versuche bei verschiedenen Temperaturen sollen nunmehr dazu dienen, zu prüfen, inwieweit die früher für das Cadmiumelement mit 14,3 proc. Amalgam und für das Clarkelement aufgestellten Temperaturformeln (vgl. p. 6) die neueren Versuche darzustellen geeignet sind.

In Tab. 5 sind die Resultate für die verschiedenen Sorten von Cadmiumelementen zusammengestellt.

Tabelle 5.

Cadmiumelemente. Zusammenstellung der Resultate.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Reihe | Temp. °C. | Gruppe III | Gruppe I | Gruppe II | Berechnet nach der Formel | Abweichungen Beob.-Ber. $10^{-5}$ Volt | |
| | | | | | | Gr. I[1]) | Gr. II[2]) |
| (7—14)(37—47) | 0 | 1,01872 | $890_5$ | $920_5$ | 910 | $-21_5$ | $+2_5$ |
| (54, 55) | 3,67 | $872_5$ | 896 | 932 | 905 | −11 | +19 |
| (48, 49) | 5,16 | 876 | $893_5$ | $909_5$ | 902 | $-10_5$ | $-0_5$ |
| (52, 53) | 6,93 | $869_5$ | 891 | 914 | $898_5$ | $-9_5$ | $+7_5$ |
| 16 | 9,57 | $881_5$ | 892 | $903_5$ | $892_5$ | $-2_5$ | +3 |
| (17, 18) | 11,47 | $883_5$ | $889_5$ | $898_5$ | $887_5$ | 0 | +3 |
| 19 | 13,30 | 885 | $885_5$ | $893_5$ | $882_5$ | + 1 | +3 |
| (20—22)(34, 35) | 15,87 | $884_5$ | 876 | $885_5$ | $874_5$ | $-0_5$ | +3 |
| (1—3) (24, 25) (50, 51) 56 | 17,66 | 885 | $870_5$ | $876_5$ | $868_5$ | 0 | 0 |
| (23, 32) | 19,71 | $885_5$ | 862 | $870_5$ | 861 | − 1 | $+1_5$ |
| (26—28) | 23,46 | 884 | 847 | $851_5$ | 846 | − 1 | $-2_5$ |
| (30, 31) | 29,95 | $883_5$ | $844_5$ | $816_5$ | 816 | $-3_5$ | $-7_5$ |

Um das Beobachtungsmaterial übersichtlicher anordnen zu können und um die durch das Zurückbleiben der elektromotorischen Kraft hinter der Temperatur entstehenden Fehler zu verringern, sind alle Versuche gemittelt worden, die nahe bei derselben Temperatur angestellt sind, wie aus Spalte 1

1) Abzüglich einer Constanten von 0,00002 Volt.

2) Abzüglich einer Constanten von 0,00008 Volt.

hervorgeht; die durch eine Klammer zusammengefassten Reihen sind dabei besonders gemittelt. Ausgeschlossen wurden nur die Reihen 4 bis 6 und 36 bei 0° und 15 bei 9° aus bereits angegebenen Gründen.

Die Spalte 2 enthält die Mitteltemperatur der in Spalte 1 stehenden Versuchsreihen und in den Spalten 3 bis 5 sind die entsprechenden, aus den Einzelwerten von Tab. 4 gebildeten mittleren elektromotorischen Kräfte für die Elemente der Gruppen III, I und II aufgeführt. Die nach der eben erwähnten Formel berechneten Werte bilden die Spalte 6 und in den beiden letzten Spalten findet man die Differenzen der beobachteten und der berechneten Werte in hunderttausendtel Volt und zwar in Spalte 7 für die neuen Cadmiumelemente (Gruppe I von Tab. 4), in Spalte 8 für die alten (Gruppe II). Hierbei ist für die Elemente der Gruppe I eine Constante von + 0,000 02 Volt, für diejenigen von Gruppe II eine solche von + 0,000 08 Volt in Abzug gebracht; mit anderen Worten, man hat zur *Prüfung der Gültigkeit der Temperaturformel* die Curve, die sich den beobachteten Werten am besten anschliesst, mit der durch die Formel gegebenen bei 20° C. zur Deckung gebracht.

Betrachten wir nun zunächst die Abweichungen für die Elemente mit 14,3 proc. Amalgam, *für die allein bisher eine Formel abgeleitet worden ist,* so tritt nur bei einem Punkte eine Abweichung von nahezu 0,0002 Volt zwischen Beobachtung und Formel (bei 3,67°) auf. Bei fast allen anderen Punkten liegen die *Abweichungen unter 0,000 05 Volt*, eine Uebereinstimmung, wie sie wohl besser kaum erwartet werden konnte. Dass die grösste Abweichung gerade in der Nähe von 0° liegt, hängt natürlich damit zusammen, dass nicht alle Elemente, die ein unregelmässiges Verhalten in der Nähe von 0° zeigen, bei der Mittelbildung ausgeschlossen wurden, sondern nur die beiden am stärksten abweichenden Elemente Nr. 354 und 368.

Für die 13 proc. Elemente (Gruppe I) ergiebt sich das Resultat, dass in dem Bereich von + 10° bis + 30° die Beobachtungen durch die Formel noch besser dargestellt werden, als dies für die vorher besprochenen Elemente der Fall ist. Unter 10° zeigt sich allerdings eine systematische Differenz,

die bei 0° aber auch erst 0,0002 Volt erreicht. Wir haben indessen jetzt noch davon abgesehen, aus den Beobachtungen eine das ganze Intervall von 0° bis 30° umfassende neue Formel für die 13 proc. Elemente abzuleiten, da ja in dem praktisch allein wichtigen Intervall die alte Formel vollkommen genügt und wir ausserdem die Temperaturcoefficienten von Cadmiumelementen mit verschieden concentrirten Amalgamen noch ausführlicher zu verfolgen gedenken.

Ueber das Verhalten der Weston'schen Elemente mit bei + 4° C. gesättigter Cadmiumsulfatlösung geht aus der Tab. 5 (Spalte 3) hervor, dass, wie zum Teil bereits bekannt, die Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur

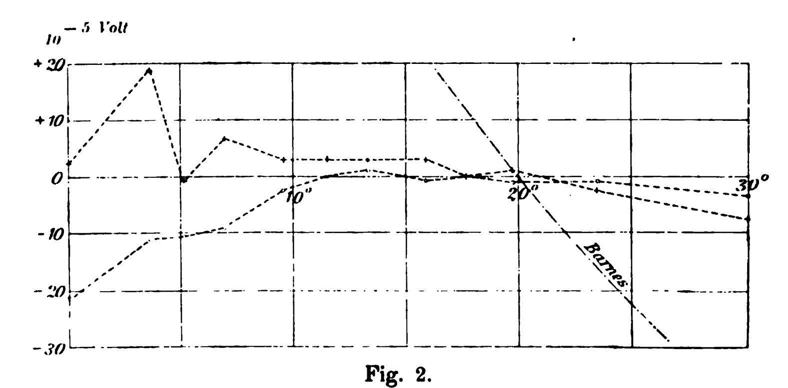



Fig. 2.

Cadmiumelemente. Abweichung der Gruppe I (○) und Gruppe II (+) von der Temperaturformel.

zwischen + 10° und + 30° ausserordentlich klein ist. Nach tieferen Temperaturen hin nimmt die elektromotorische Kraft für die von uns untersuchten Elemente deutlich ab; allerdings geben hier die Beobachtungen keine glatt verlaufende Curve. Es scheint so, als ob die Temperaturcurve für diese Elemente etwa bei Zimmertemperatur ein Maximum hätte.

In Fig. 2 sind die beiden letzten Spalten der Tab. 5 in grossem Maassstabe als Function der Temperatur aufgetragen. Die Temperaturcurve für die im nächsten Abschnitt besprochenen 12 proc. Elemente liegt, soweit man aus den bis jetzt vorliegenden Versuchen schliessen kann, noch etwas tiefer als diejenige der 13 proc. Elemente (vgl. p. 44). Es ist ferner

die von Hrn. Barnes für das 14,3 proc. Element kürzlich veröffentlichte Temperaturformel[1])

$$E_t = E_{15} - 0{,}000\,086\ (t - 15^0)\ \text{Volt}$$

in Fig. 2 eingezeichnet und somit von neuem nachgewiesen, dass der Barnes'sche Temperaturcoefficient mehr als doppelt so gross ist, als der richtige Wert.

In ähnlicher Weise, wie in Tab. 5 und Fig. 2 sind die Ergebnisse der Messungen bei verschiedenen Temperaturen für das Clark'sche Element in Tab. 6 zusammengestellt und in Fig. 3 aufgetragen.

Tabelle 6.

Clark'sche Elemente. Zusammenstellung der Resultate.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Reihe | Temp. ° C. | Beobachtet Gruppe IV | Berechnet nach der Formel | Abweich.[2]) Beob.-Ber. $10^{-5}$ Volt |
| (7—14) (37—47) | 0 | 1,44936 | [4921] | [+4] |
| (48, 49) | 5,16 | 4389 | 4383 | −5 |
| 16 | 9,57 | 3918 | 3906 | +1 |
| 17 | 11,22 | 3726 | 3720 | −5 |
| 18 | 11,73 | 3666 | 3662 | −7 |
| 19 | 13,30 | 3488 | 3480 | −3 |
| (21, 22), 35 | 15,93 | 3176 | 3168 | −3 |
| 20 | 16,50 | 3120 | 3100 | +9 |
| 51 | 17,16 | 3029 | 3020 | −2 |
| (25, 56) (1—3) | 17,53 | 2988 | 2974 | +3 |
| 24 | 17,82 | 2955 | 2939 | +5 |
| 28 | 22,96 | 2301 | 2288 | +2 |
| (26, 27) | 23,71 | 2205 | 2190 | +4 |
| (30, 31) | 29,95 | 1357 | 1345 | +1 |

Die Gesichtspunkte, die hierbei zum Ausschluss noch einiger anderer Reihen als wie bei den Cadmiumelementen führten, sind p. 31 ausführlich auseinander gesetzt. Auch ist

1) C. Barnes, Journ. of phys. Chem. 4. p. 339. 1900. Die Formel soll zwischen 415° und 40° C. gelten.

2) Abzüglich einer Constanten von 11 × $10^{-5}$ Volt. Die Formel soll zwischen +15° und +40° C. gelten.

die Gruppirung der Reihen in Tab. 6 naturgemäss eine etwas andere als in Tab. 5, da Versuche bei einander nahe liegenden Temperaturen, die für die Cadmiumelemente unbedenklich gemittelt werden konnten, hier einzeln aufgeführt werden mussten (vgl. z. B. die Reihen 17 und 18).

In der Spalte 5 von Tab. 6 sind wieder die Differenzen „Beobachtet minus Berechnet" mitgeteilt unter Abzug einer Constanten von $11 \times 10^{-5}$ Volt, um die Formelcurve mit der die beobachteten Werte am besten darstellenden Curve bei 15 ° C. zur Deckung zu bringen.

Der Punkt 0 ° ist nicht direct nach der auf p. 6 aufgeführten Formel für das Clarkelement, sondern unter Be-

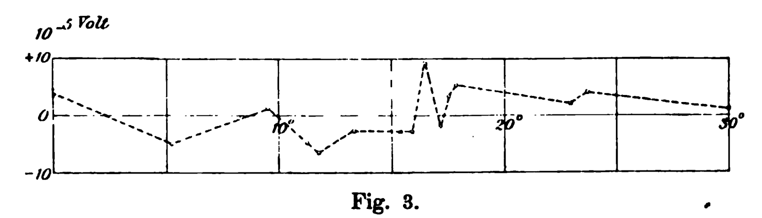



Fig. 3.

**Clarkelemente. Abweichung von der Temperaturformel.**

nutzung der beobachteten Differenz $Cl_{0°} - Cl_{15°} = 0{,}01641$ Volt (vgl. p. 46) und dem Wert $1{,}4328_0$ für 15 ° berechnet, da hierdurch für diesen Punkt eine richtigere Zahl erhalten wird als nach der Formel. Von 5 ° ab ist die letztere zu Grunde gelegt, wodurch allerdings eine kleine Discontinuität hervorgerufen wird, die aber bei der Temperatur von 5 ° wenige Hunderttausendtel nicht übersteigen kann (vgl. hierzu Jaeger und Kahle, l. c. p. 170).

Es ist nicht zu verwundern, dass die Abweichungen zwischen Beobachtung und Formel bei den Clarkelementen etwas grösser sind und unregelmässiger verlaufen als bei den Cadmiumelementen. Immerhin kann auch hier die Uebereinstimmung, da nirgends der Betrag von 0,0001 Volt erreicht wird, als sehr befriedigend bezeichnet werden.

*Verhältnis von Clark- zu Cadmiumelementen.* Zum Schluss seien noch die Verhältniszahlen zusammengestellt, die aus den in diesem Abschnitt beschriebenen Versuchen für die Beziehung des Clarkelementes zu den Cadmiumelementen folgen.

Es ergiebt sich unter Benutzung der Tab. 5 u. 6 das Mittel

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| der 13 proc. Cadmiumelemente | bei 20° | zu | 1,01862 | Volt |
| „ 14,3 proc. „ | „ 20° | „ | 1,01868 | „ |
| | Mittel | zu | 1,01865 | Volt |
| „ Clarkelemente bei 0° zu | . . . . . | | 1,44936 | „ |
| „ „ „ 15° „ | . . . . . | | 1,43291 | „ |

also

$$Cl_{0^\circ} : Cd_{20^\circ} = 1{,}42282$$

$$Cl_{15^\circ} : Cd_{20^\circ} = 1{,}40667_5$$

$$Cl_{0^\circ} - Cl_{15^\circ} = 0{,}01645 \text{ Volt.}$$

### III. Herstellung von neuen Elementen Ende 1900.

Ende November 1900 stellten wir die folgenden 40 **H**-förmigen Cadmiumsulfatelemente (mit Ueberschuss von Krystallen) her:

1. 20 Elemente ($b_1$ bis $b_{20}$) mit 13 proc. Cadmiumamalgam (13 T. Cd in 100 T. Amalgam). 2. 20 Elemente ($\beta_1$ bis $\beta_{20}$) mit 12 proc. Amalgam.

Abgesehen vom Gehalt des Cadmiumamalgams wurden die 40 Elemente vollständig identisch zusammengesetzt.

Die Elemente mit 12 proc. Amalgam sollten dazu dienen, weitere Erfahrungen über das Verhalten verschieden concentrirter Cadmiumamalgame, namentlich in der Nähe von 0°, zu sammeln. Die Wahl dieses Amalgams war um so unbedenklicher, als nach den früheren Untersuchungen (vgl. p. 3) die elektromotorische Kraft des Elementes bei gewöhnlicher Temperatur hierdurch nicht merkbar beeinflusst werden konnte, während andererseits zu erwarten war, dass die innere Uebereinstimmung der Elemente eine ebenso gute sein würde, als für diejenigen mit 13 proc. Amalgam. Die im Folgenden beschriebenen Versuche liefern dafür eine vollkommene Bestätigung.

Diese Versuche beschränken sich auf die mehrmalige Vergleichung der Elemente untereinander *bald nach ihrer Zusammensetzung* und auf ihr Verhalten bei 0°. Es ist für später in Aussicht genommen, den Temperaturcoefficienten der Elemente mit 12 proc. und 13 proc. Amalgam unter Zuziehung von noch verdünnteren Amalgamen bis zum Gefrierpunkt der

Cadmiumsulfatlösung (etwa $-16^0$ C.) hinab zu verfolgen, um festzustellen, ob der bei $0^0$ gefundene Unterschied in der elektromotorischen Kraft beider Elementensorten (vgl. Tab. 10) sich in tieferen Temperaturen noch vergrössert. Hier kam es nur darauf an, die im vorigen Abschnitt bereits bewiesene Thatsache nochmals an Hand einer grossen Zahl von neu hergestellten Elementen zu bestätigen, dass nämlich die in der Nähe von $0^0$ auftretenden Unregelmässigkeiten lediglich durch eine zu hohe Concentration des Cadmiumamalgams bedingt sind.

Wie aus Tab. 7 hervorgeht, die in ihrer Einrichtung und Bedeutung vollkommen der Tab. 3 entspricht, sind auch die Messungen dieses Abschnittes auf dasselbe Normal bezogen wie die des vorigen, d. h. auf den Mittelwert der Elemente $a_6$ bis $a_{10}$, die sich in einem besonderen kleinen Petroleumbad befanden. Die zu messenden Elemente $b_1$ bis $b_{20}$ und $\beta_1$ bis $\beta_{20}$ waren, eng zusammengedrängt, in einem geräumigeren Petroleumbad untergebracht, dessen Flüssigkeit durch zwei kräftige Turbinenrührer durcheinander gemischt und dessen Temperatur an zwei Thermometern abgelesen wurde.

Tabelle 7.

Elemente $a_6$ bis $a_{10}$ bei Zimmertemperatur.

| Reihe | 1 | 2 | 3 | 9 |
|---|---|---|---|---|
| Temp. | 18,6° | 16,6 | 18,7 | 19,8 |
| $a_{10}$ | 1,01 865 | 872 | 865 | 861 |
| $a_9$ | $863_5$ | 871 | 864 | 860 |
| $a_8$ | 865 | $872_5$ | $864_5$ | 860 |
| $a_7$ | $866_5$ | 875 | 866 | 861 |
| $a_6$ | 866 | 874 | 865 | 860 |
| Mittel | 1,01 $865_2$ | $872_9$ | $864_9$ | $860_4$ |
| auf 20° C. reducirt | 1,01 $860_1$ | $860_7$ | $860_1$ | $859_6$ |

Die Tab. 8 enthält in vier 2 Monate umfassenden Reihen die *Messungen bei Zimmertemperatur.*

Tabelle 8.

**Elemente $b_1$ bis $b_{20}$ und $\beta_1$ bis $\beta_{20}$ bei Zimmertemperatur.**

| Elemente mit 13 proc. Amalgam. | | | | | Elemente mit 12 proc. Amalgam. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Reihe | 1 | 2 | 3 | 9 | Reihe | 1 | 2 | 3 | 9 |
| Datum | 28. XI. 1900 | 3. XII. 1900 | 15. XII. 1900 | 31. I. 1901 | Datum | 28. XI. 1900 | 3. XII. 1900 | 15. XII. 1900 | 31. I. 1901 |
| Temp. | 18,2° | 17,2° | 18,9° | 19,9° | Temp. | 18,3° | 17,3° | 19,0° | 19,9° |
| $b_1$ | 1,01 901 | $902_5$ | 892 | 884 | $\beta_1$ | 1,01 898 | $900_5$ | 889 | 881 |
| $b_2$ | 900 | $901_5$ | 891 | $883_5$ | $\beta_2$ | $896_5$ | 899 | 888 | $880_5$ |
| $b_3$ | $899_5$ | 901 | $890_5$ | 883 | $\beta_3$ | 896 | 899 | 888 | $880_5$ |
| $b_4$ | $900_5$ | 902 | $891_5$ | 883 | $\beta_4$ | 894 | $896_5$ | 886 | 879 |
| $b_5$ | 898 | 900 | 890 | 882 | $\beta_5$ | 896 | 898 | 887 | 880 |
| $b_6$ | 899 | 900 | 890 | 882 | $\beta_6$ | 894 | $896_5$ | 886 | 879 |
| $b_7$ | 899 | 901 | 891 | $882_5$ | $\beta_7$ | 895 | $897_5$ | $886_5$ | 880 |
| $b_8$ | 900 | 901 | 891 | $882_5$ | $\beta_8$ | 894 | 897 | 886 | 880 |
| $b_9$ | $896_5$ | 899 | 890 | 881 | $\beta_9$ | 895 | 898 | $886_5$ | 880 |
| $b_{10}$ | 898 | 901 | 890 | $881_5$ | $\beta_{10}$ | $896_5$ | 899 | $887_5$ | 881 |
| $b_{11}$ | 898 | 901 | 890 | 882 | $\beta_{11}$ | 896 | 898 | 887 | 880 |
| $b_{12}$ | 898 | 901 | 890 | $881_5$ | $\beta_{12}$ | $895_5$ | $897_5$ | 887 | 880 |
| $b_{13}$ | $898_5$ | 901 | 891 | 882 | $\beta_{13}$ | $896_5$ | 898 | $887_5$ | 880 |
| $b_{14}$ | 900 | 902 | $891_5$ | 882 | $\beta_{14}$ | 896 | 898 | $887_5$ | 880 |
| $b_{15}$ | 900 | $901_5$ | 892 | 882 | $\beta_{15}$ | $895_5$ | 898 | 887 | 880 |
| $b_{16}$ | 898 | 900 | 890 | $881_5$ | $\beta_{16}$ | 897 | 899 | $887_5$ | $880_5$ |
| $b_{17}$ | 896 | $899_5$ | $889_5$ | $881_5$ | $\beta_{17}$ | $896_5$ | 899 | $887_5$ | $880_5$ |
| $b_{18}$ | $897_5$ | 900 | $889_5$ | 881 | $\beta_{18}$ | 899 | $900_5$ | $888_5$ | $880_5$ |
| $b_{19}$ | 898 | 901 | $890_5$ | $882_5$ | $\beta_{19}$ | 897 | 899 | $887_5$ | 880 |
| $b_{20}$ | 897 | $899_5$ | $889_5$ | 881 | $\beta_{20}$ | 897 | 899 | 887 | 880 |
| Mittel | 1,01 $898_6$ | $900_8$ | $890_5$ | $882_1$ | Mittel | 1,01 $896_0$ | $898_4$ | $887_2$ | $880_1$ |
| auf 20° C. reducirt | 1,01 $891_9$ | $890_0$ | $886_8$ | $882_1$ | auf 20° C. reducirt | 1,01 $889_7$ | $887_0$ | $883_4$ | $880_1$ |

Die erste Messungsreihe am 28. XI. fand etwa 8 Tage nach dem Zusammensetzen der Elemente statt. Eine Discussion der Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur soll erst nach der Besprechung der Versuche bei 0° stattfinden.

Für die *Messungen bei 0°* wurde wieder der in Fig. 1 abgebildete Thermostat benutzt. Da der Zinkkasten *a* nicht Raum genug bot für die gleichzeitige Untersuchung aller Elemente (ausser den oben erwähnten 40 Elementen wurden noch

ca. 20 Versuchselemente bei 0° gemessen, auf die hier nicht näher eingegangen wird), so mussten die Beobachtungen in zwei Gruppen A und B vom 9. I. bis 12. I. bez. vom 16. I. bis 21. I. 1901 vorgenommen werden (Tab. 10). Bei der Messung am 9. I. standen die Elemente seit ca. 48 Stunden, bei der vom 16. I. seit ca. 50 Stunden in Eis.

Tabelle 9.

Elemente $a_1$ bis $a_{10}$ bei Zimmertemperatur.

| Gruppe A. | | | Gruppe B. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Reihe | 4 | 5 | Reihe | 6 | 7 | 8 |
| Datum | 9. I. 01 | 12. I. 01 | Datum | 16. I. 01 | 19. I. 01 | 21. I. 01 |
| Temp. | 19,2° | 18,6° | Temp. | 18,5° | 16,8° | 15,6° |
| $a_{10}$ | 1,01863 | 865 | $a_5$ | 1,01865$_5$ | 871$_5$ | 875$_5$ |
| $a_9$ | 861$_5$ | 864 | $a_4$ | 868$_5$ | 875 | 880 |
| $a_8$ | 861$_5$ | 863$_5$ | $a_3$ | 868 | 875 | 880 |
| $a_7$ | 863 | 865 | $a_2$ | 868$_5$ | 875 | 880 |
| $a_6$ | 862 | 864 | $a_1$ | 868 | 875 | 880 |
| Mittel | 1,01862$_2$ | 864$_8$ | Mittel | 1,01867$_7$ | 874$_8$ | 879$_1$ |
| auf 20° C. reducirt | 1,01859$_2$ | 859$_2$ | auf 20° C. reducirt | 1,01863$_7$ | 864$_8$ | 865$_1$ |

Für die Gruppe A wurde als Normal in der gewöhnlichen Weise der Mittelwert von $a_{10}$ bis $a_6$ unmittelbar benutzt (vgl. Tab. 9). Bei der Gruppe B dagegen hielten wir es für rätlich, die Elemente $a_{10}$ bis $a_6$ selbst auf 0° zu bringen, einmal um die Zahl der bei 0° untersuchten Elemente noch um 5 Stück zu vermehren, hauptsächlich aber, um allen Einwänden zu begegnen, da ja diese 5 Elemente die Messungsgrundlage fast der ganzen Arbeit bilden.

Bei der Gruppe B wurde deshalb zunächst das Mittel aus den auf Zimmertemperatur befindlichen Elementen $a_5$ bis $a_1$ als Normal benutzt (vgl. Tab. 9). Durch vier besondere Vergleichsreihen, deren Mitteilung hier unterbleiben kann, ergab sich, dass das Mittel aus $a_5$ bis $a_1$ um $15 \cdot 10^{-6}$ Volt höher war als das Mittel aus $a_{10}$ bis $a_6$.[1]) Diese sehr kleine Correction

1) Die Reihen 1 bis 3 und 56 der Tab. 4 geben identisch dasselbe Resultat für diese Beziehung.

ist bei den auf 20° reducirten Mitteln von Gruppe B der Tab. 9 berücksichtigt, sodass auch die reducirten Mittelwerte der Gruppe B in Tab. 10 sich auf den allen übrigen Messungen zu Grunde liegenden Normalwert beziehen.

### Tabelle 10.

**Elemente $b_1$ bis $b_{20}$, $\beta_1$ bis $\beta_{20}$ und $a_6$ bis $a_{10}$ bei 0°.**

| Gruppe A | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Reihe | 4 | 5 | | 4 | 5 |
| Datum | 9. I. 01 | 12. I. 01 | | 9. I. 01 | 12. I. 01 |
| Temp. | 0° | 0° | | 0° | 0° |
| $b_1$ | $1,01929_5$ | $928_5$ | $\beta_6$ | $1,01916_5$ | 916 |
| $b_2$ | $925_5$ | 924 | $\beta_7$ | $916_5$ | 916 |
| $b_3$ | 932 | 928 | $\beta_8$ | 915 | 916 |
| $b_4$ | $929_5$ | 928 | $\beta_9$ | 915 | 915 |
| $b_5$ | 922 | 921 | $\beta_{10}$ | 916 | 916 |
| $b_6$ | $929_5$ | 927 | $\beta_{11}$ | 918 | 918 |
| $b_7$ | $923_5$ | 922 | $\beta_{12}$ | 915 | 916 |
| $b_8$ | $930_5$ | 929 | $\beta_{13}$ | $916_5$ | 917 |
| $b_9$ | 927 | 925 | $\beta_{14}$ | 917 | 917 |
| $b_{10}$ | 927 | 925 | $\beta_{15}$ | 915 | 916 |
| $b_{11}$ | $929_5$ | $927_5$ | $\beta_{16}$ | 918 | 918 |
| $b_{12}$ | 922 | 922 | $\beta_{17}$ | $916_5$ | 917 |
| $b_{13}$ | 929 | 927 | $\beta_{18}$ | 915 | 916 |
| $b_{14}$ | 927 | 926 | $\beta_{19}$ | $909_5$ | 913 |
| $b_{15}$ | 926 | 925 | $\beta_{20}$ | 917 | 917 |
| Mittel | $1,01927_2$ | $925_7$ | | $1,01915_8$ | $916_3$ |
| Reduc. | $1,01928_1$ | $926_5$ | | $1,01916_6$ | $917_1$ |

| Gruppe B | | | |
|---|---|---|---|
| Reihe | 6 | 7 | 8 |
| Datum | 16. I. 01 | 19. I. 01 | 21. I. 01 |
| Temp. | 0° | 0° | 0° |
| $a_6$ | $1,01890_5$ | 892 | 893 |
| $a_7$ | 890 | 892 | 893 |
| $a_8$ | 882 | 885 | 887 |
| $a_9$ | $880_5$ | 885 | 886 |
| $a_{10}$ | 876 | 881 | $882_5$ |
| Mittel | $1,01883_8$ | $887_0$ | $888_3$ |
| Reduc. | $1,01880_1$ | $882_7$ | $883_2$ |
| $\beta_1$ | 1,01920 | 921 | $921_5$ |
| $\beta_2$ | 920 | 921 | 921 |
| $\beta_3$ | 920 | 921 | 921 |
| $\beta_4$ | $917_5$ | 919 | 920 |
| $\beta_5$ | 918 | 919 | 920 |
| Mittel | $1,01919_1$ | $920_2$ | $920_7$ |
| Reduc. | $1,01915_4$ | $915_9$ | $915_6$ |
| $b_{16}$ | 1,01926 | 926 | 928 |
| $b_{17}$ | 922 | 924 | 925 |
| $b_{18}$ | 925 | 926 | 927 |
| $b_{19}$ | 927 | 927 | $928_5$ |
| $b_{20}$ | $918_5$ | 921 | 922 |
| Mittel | $1,01923_7$ | $924_8$ | $926_1$ |
| Reduc. | $1,01920_0$ | $920_5$ | $921_0$ |

Aus den Tab. 8 und 10 ergeben sich nun die folgenden Resultate:

Die Uebereinstimmung der neu hergestellten Elemente untereinander ist eine ebenso gute, wie sie früher an Elementen mit 13 proc. Amalgam beobachtet worden war, d. h. die Abweichungen vom Mittel übersteigen nicht 1 bis 2 hunderttausendtel Volt (vgl. z. B. Tab. 8 Reihe 9).

Dabei unterscheidet sich die elektromotorische Kraft der 12 proc. Elemente von der der 13 proc. bei Zimmertemperatur nicht mehr, als die Elemente einer Sorte voneinander abweichen. Der Mittelwert der ersteren ist 2 Monate nach der Herstellung um 0,00002 Volt niedriger als derjenige der 13 proc. Elemente.

*Bei 0° zeigt keines der in Tab. 10 aufgeführten 45 Elemente ein anomales Verhalten.* Die Uebereinstimmung ist vielmehr eine ähnlich gute wie bei Zimmertemperatur. Indessen haben die 12 proc. Elemente bei 0° eine etwas grössere Differenz gegen die elektromotorische Kraft der gleichzeitig hergestellten 13 proc. als bei Zimmertemperatur, nämlich im Mittel sind sie etwa um 0,00009 Volt kleiner.

Eine bisher noch nicht erwähnte Erscheinung fällt indessen bei Betrachtung der Tab. 8 sofort auf, nämlich die Thatsache, dass die Ende 1900 hergestellten Elemente bei Zimmertemperatur eine anfänglich um 0,0003 Volt *höhere* elektromotorische Kraft zeigen, als der den Messungen zu Grunde liegende Mittelwert $1,01860_0$ bei 20° C. (vgl. die reducirten, auf 20° bezogenen Mittel von Tab. 8). Innerhalb der zwei ersten Monate findet aber bereits eine deutliche Abnahme statt, sodass die Elemente am 31. I. 1901 nur noch um 0,0002 Volt zu hoch waren. Bei der etwa zehnmal so grossen relativen Uebereinstimmung der neuen Elemente untereinander musste eine systematische Ursache vorliegen, deren Aufdeckung uns lange Zeit beschäftigte. Durch Versuche, deren Mitteilung bei späterer Gelegenheit erfolgen soll, haben wir nachgewiesen, dass die zu hohe elektromotorische Kraft allein durch das Mercurosulfat bedingt wird. Zwei Sorten dieses Salzes (die eine von C. A. F. Kahlbaum in Berlin, die andere von E. Merck in Darmstadt) verhielten sich, obwohl sie beide sehr rein waren, elektromotorisch verschieden. Versuchselemente, die mit dem Merck'schen Mercurosulfat zusammen-

gesetzt waren, zeigten, *unmittelbar nach der Zusammensetzung gemessen* (ca. $^1/_2$ Stunde bis 1 Stunde), in mehreren Fällen um über 1 Millivolt zu hoch. Diese Abweichung verminderte sich aber so rasch, dass nach ungefähr einer Woche ihre elektromotorische Kraft den Normalwert nur noch um ca. 3 bis 4 Zehntausendtel übertraf. Die Erscheinungen an den Versuchselementen decken sich also vollkommen mit den Erfahrungen, die an den Elementen $b_1$ bis $b_{20}$ bez. $\beta_1$ bis $\beta_{20}$ (mit Merck'schem Mercurosulfat) beobachtet wurden. Bei diesen betrug ja ebenfalls bei der ersten Messung, die, wie erwähnt, eine Woche nach dem Zusammensetzen stattfand, die Abweichung 0,0003 Volt. Es ist anzunehmen, dass die Differenz in einigen Monaten ganz verschwunden sein wird. Das Kahlbaum'sche Mercurosulfat gab dagegen unmittelbar nach der Herstellung sofort nahezu normale Werte. Hierdurch erklärt sich, dass diese interessante Erscheinung nicht schon im Vorjahre bei der Anfertigung der Elemente $a_1$ bis $a_{17}$ etc. beobachtet wurde. Damals verwendeten wir Kahlbaum'sches Mercurosulfast; überdies fand die erste Messungsreihe erst 4 Monate nach der Zusammensetzung statt, sodass selbst bei Verwendung des anderen Salzes die Elemente schon wahrscheinlich nahe den definitiven Wert gehabt hätten.

Wir beabsichtigen auf diesem Gebiet noch weitere Versuche anzustellen, um eine endgültige Erklärung für das besprochene Verhalten zu finden, das von anderer Seite an Clarkelementen ebenfalls schon beobachtet worden ist.[1])

### IV. Zusammenstellung der Resultate.

Die in den einzelnen Abschnitten gefundenen Resultate seien hier kurz zusammengestellt und, soweit dies nicht schon bereits geschehen ist, mit den früher in der Reichsanstalt erhaltenen Ergebnissen verglichen.

1. *Verhältnis der elektromotorischen Kraft des Clarkelementes zu der des Cadmiumelementes mit gesättigter Lösung.* — Die

1) Vgl. K. Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenk. **13.** p. 299. 1893; Wied. Ann. **51.** p. 183. 1894. Die von Lord Rayleigh früher (Phil. Trans. **176.** p. 786. 1886) gefundenen Abweichungen der elektromotorischen Kraft von Clarkelementen kurze Zeit nach dem Zusammensetzen, die aber Beträge bis zu 2 Proc. erreichen, hängen zum Teil wohl mit den von uns beobachteten Erscheinungen zusammen.

Tab. 11 enthält die seit März 1896 für die Beziehung beider Elementengattungen aufeinander gefundenen Zahlen. Die beiden letzten Reihen sind dieser Mitteilung entnommen (p. 10 und 39), die anderen den früheren Veröffentlichungen der Reichsanstalt.

Tabelle 11.

| Nr. | Zeit | Gewicht der Beob. | Clark 0° / Cadmium 20° | Clark 15° / Cadmium 20° | Clark 0° minus Clark 15° Volt | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | März 1896 | 1 | 1,4227 | 1,4066 | 0,0164 | Jaeger Wachsmuth |
| 2 | Jan. 1897 | 2 | 1,42277 | 1,40676 | 0,01631 | Jaeger, Kahle |
| 3 | Nov. 1897 | 3 | 280 | 660 | 650 | „ „ |
| 4 | Oct. 1899 | 3 | 283 | 679 | 634 | Lindeck |
| 5 | Dec. 1900 | 3 | 282 | $667_5$ | 645 | Jaeger Lindeck |
| Gesamt-Mittel | | | 1,42280 | 1,40669 | 0,01641 | |
| früh. Mittel (Nr. 1—3) | | | 1,42277 | 1,40665 | 0,01642 | |

Die Uebereinstimmung darf als eine sehr gute bezeichnet werden, da keine Abweichung der einzelnen Verhältniszahlen vom Mittelwerte ein Zehntausendtel erreicht. Hierbei ist ist noch zu bedenken, dass die obigen Zahlen von mehreren Beobachtern zu verschiedenen Zeiten, jedesmal in anderer Versuchsanordnung und immer wieder an anderen Elementen verschiedenen Alters erhalten wurden.

Unter dem Gesamtmittel ist auch das Mittel aus den drei ersten Reihen aufgeführt, wie es früher angegeben war. Die damals den Reihen beigelegten Gewichte sind beibehalten und den beiden neuen Reihen sind ebenfalls die Gewichte 3 gegeben worden. Die Differenz der beiden Mittelwerte ist geringer als 3 Hunderttausendtel. Auf dem älteren Mittelwerte des Verhältnisses Clark 0°/Cadmium 20° (1,42277) beruhen die auf p. 6 mitgeteilten Formelwerte für das Clarkelement bei 15° (1,4328 Volt) und das Cadmiumelement mit Ueberschuss an Krystallen bei 20° (1,0186 Volt).

2. Die früher aufgestellten *Temperaturformeln* für das Clarkelement und das Weston'sche Cadmiumelement (mit 14,3 proc.

Amalgam und gesättigter Lösung) sind so vollkommen bestätigt worden, als es irgend erwartet werden konnte.

3. Selbst diejenigen Cadmiumelemente mit 14,3 proc. Amalgam, die in der Nähe von 0° besonders stark vom Normalwerte abweichen, sind von etwa + 10° ab als Normalelemente wieder brauchbar.

4. Cadmiumelemente, die mit 13 proc. bez. 12 proc. Amalgam zusammengesetzt sind, zeigen, auch wenn sie mehr als eine Woche lang auf 0° waren, keine irgendwie in Betracht kommenden Unregelmässigkeiten. Diese Thatsache ist aus Versuchen an *nahezu 80 Elementen* abgeleitet. *Diese Elemente sind also bis auf 0° herab als Normalelemente brauchbar.*

Hierdurch ist der bindende Beweis geliefert, dass die Unregelmässigkeiten im Verhalten von Elementen mit 14,3 proc. Amalgam in der Nähe von 0° nichts mit einer etwaigen Umwandelung des Cadmiumsulfats zu thun haben, also nicht analog sind den beim Clarkelement nachgewiesenen Umwandlungserscheinungen[1]), sondern dass sie nur auf das noch nicht genügend aufgeklärte Verhalten des 14,3 proc. Cadmiumamalgams zurückzuführen sind. Auf die Thatsache, dass das Verhalten des Amalgams bei diesen Unregelmässigkeiten der Cadmiumelemente die Hauptrolle spielt, hat Hr. E. Cohen zuerst hingewiesen.

Ohne an dieser Stelle nochmals auf die weniger wichtigen Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung einzugehen, ziehen wir aus ihr in Uebereinstimmung mit den früheren Veröffentlichungen der Reichsanstalt über diesen Gegenstand den Schluss:

*Das Weston'sche Cadmiumelement ist in hervorragender Weise als Normalelement brauchbar.*[2])

---

Demgegenüber kommt Hr. E. Cohen in seiner eingangs erwähnten Veröffentlichung zu den folgenden Schlüssen:[3])

1) Vgl. z. B. W. Jaeger, Wied. Ann. **63.** p. 354. 1897.

2) In Bezug auf die von der Weston-Co. ausgegebenen Cadmiumelemente sei auf den Thätigkeitsbericht der Reichsanstalt vom Jahre 1899 (Zeitschr. f. Instrumentenk. **20.** p. 175. 1900) und den in den nächsten Heften des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift erscheinenden Bericht vom Jahre 1900 verwiesen.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. **34.** p. 631. 1900; eine kurze Erwiderung hierauf haben wir ebenda **35.** p. 98. 1900 und Ann. d. Physik. **3.** p. 366. 1900 veröffentlicht.

1. „Cadmiumsulfat ($CdSO_4$, $^8/_3 H_2O$) kann unterhalb 15° in zwei verschiedenen Modificationen auftreten."

2. „Cadmiumamalgam (14,3 Proc. Cd) kann unterhalb 23° in zwei verschiedenen Modificationen bestehen."

3. „Bei 0,0° besteht zwischen den beiden Formen des Cadmiumamalgams eine Potentialdifferenz von 5 Millivolt."

4. „*Das Westoncadmiumelement, sowohl die von der Reichsanstalt studirte Form, wie diejenige der European Weston Electrical Instrument Co. sind unterhalb 23° metastabile Gebilde, welche sich spontan in den stabilen Zustand umwandeln können.*

*Da diese Umwandlung von einer namhaften Aenderung der elektromotorischen Kraft begleitet wird, sind diese Elemente unbrauchbar als Normalelemente.*"

5. „Die Untersuchungen der Reichsanstalt sind an *metastabilen Weston*elementen ausgeführt worden, und die Temperaturformel, von Jaeger und Wachsmuth gegeben, bezieht sich also bis 23° auf die metastabilen *Weston*elemente, während dieselbe von 23° an auch für die stabile Form Gültigkeit besitzt."

Hierzu sei zunächst bemerkt, dass Hr. Cohen den im Original ebenfalls durch den Druck besonders hervorgehobenen Passus 4 bereits zurückgezogen hat[1]), da bei der Deutung seiner Versuche ein Versehen untergelaufen ist.

Der von ihm als metastabil bezeichnete Zustand müsste nämlich nach Hrn. Cohen's eigenen Beobachtungen als *stabil* bezeichnet werden, worauf er von Hrn. Dr. W. Böttger in Leipzig aufmerksam gemacht worden ist. Hierdurch verlieren die Schlussfolgerungen von Nr. 4 und 5 jede Bedeutung.[2])

Ueber die anderen Punkte ist noch folgendes zu bemerken. Zu 1.: Falls man sich auf den Standpunkt der Herren Kohnstamm und Cohen stellt, dass die von ihnen beobachteten Unregelmässigkeiten in der Löslichkeit des Cadmiumsulfats einen Beweis für die Existenz zweier Modificationen dieses

1) Bis jetzt nur veröffentlicht in den Berichten der Amsterdamer Akademie (Sitzung vom 24. Nov. 1900).

2) Es sei noch darauf hingewiesen, dass Hr. Cohen seine Schlüsse auch auf die Elemente der Weston-Co. ausgedehnt hat, ohne zu beachten, dass diese Elemente gar kein 14,3 proc. Amalgam enthalten, auf das allein sich die Versuche des Hrn. Cohen beziehen.

Salzes unterhalb 15° bilden[1]), so reicht dies, wie Hr. Cohen übrigens l. c. jetzt selbst zugiebt[2]), nicht hin, um praktisch in Betracht kommende Aenderungen der elektromotorischen Kraft des Cadmiumelementes — auch nicht bei 0° — zu erklären.

In Uebereinstimmung damit haben unsere Versuche mit 13 proc. Amalgam (die von den grossen, bei 14,3 proc. Amalgam manchmal auftretenden Störungen frei sind) keine irgendwie in Betracht kommende Abweichung der Temperaturcurve vom regelmässigen Verlauf ergeben, die auf eine bei 15° C. stattfindende Umwandlung des Cadmiumsulfats hinwiese.

Die von Hrn. Cohen als Stütze für die Umwandlungserscheinungen des Cadmiumsulfats bei 15° herangezogene Untersuchung von Hrn. Barnes (l. c.) sind ebenfalls an Elementen mit 14,3 proc. Amalgam angestellt und die dort beobachteten Unregelmässigkeiten beruhen offenbar auf dem Verhalten des Amalgams und haben mit der Umwandlung des Sulfats nichts zu thun. Nachdem jetzt Hr. Cohen selbst den Grund der Unregelmässigkeiten im Verhalten des Cadmiumamalgams erkannt hatte, durfte er also die Versuche von Hrn. Barnes nicht mehr zu obigem Zweck heranziehen.

Zu 2. u. 3.: Die Behauptung von Hrn. Cohen, dass das Cadmiumamalgam unterhalb 23° in zwei verschiedenen Modificationen bestehen kann, beruht auf einigen Versuchen an einem einzigen Element. Wie in einer kürzlichen Veröffentlichung der Reichsanstalt (vgl. p. 11) nachgewiesen ist, er-

---

1) Ph. Kohnstamm u. E. Cohen, Wied. Ann. **65.** p. 344. 1898. Die gezeichnete Löslichkeitscurve des Cadmiumsulfats giebt die Beobachtungen nicht ganz richtig wieder, sodass man ein unzutreffendes Bild von der Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur erhält.

2) Vgl. hiermit den Wortlaut des Resultates, zu dem die Herren Kohnstamm und Cohen in der oben erwähnten Arbeit kommen: „Auf verschiedenen Wegen ist im Obigen nachgewiesen, dass die Abweichungen, welche Jaeger und Wachsmuth im Temperaturcoefficienten des Normalelementes von Weston gefunden haben, der Umwandlung zuzuschreiben ist, welche das $CdSO_4$, $^8/_3\,H_2O$ bei etwa 15° erleidet. Für den praktischen Gebrauch dieses Elementes ergiebt sich daraus die Vorschrift, dasselbe stets oberhalb dieser Temperatur zu benutzen, wenn man sich vor den erwähnten Abweichungen schützen will. Wird diese Vorschrift befolgt, so besitzt man in dem Westonelement ein Normalelement, welches gewiss in jeder Hinsicht dem Clarkelement vorzuziehen ist."

reichen die Unregelmässigkeiten bei 14,3 proc. Amalgam durch Abkühlung auf 0° die verschiedensten Beträge. In den vorstehenden Untersuchungen ist ferner gezeigt, dass nicht einmal dasselbe Element, wenn es wiederholt auf 0° gebracht wird, stets dieselben Abweichungen ergiebt. Für andere Elemente würde Hr. Cohen vermutlich andere Temperaturgrenzen gefunden haben, unterhalb deren eine merkbare Abweichung vom normalen Verhalten auftritt. Die Folgerungen des Hrn. Cohen haben also nur für das von ihm untersuchte Amalgam in einem speciellen Fall Geltung und hätten nicht in so allgemeiner Form ausgesprochen werden dürfen. Immerhin haben seine Versuche gezeigt, dass die in der Reichsanstalt zuerst beobachteten Unregelmässigkeiten [1]) von Cadmiumelementen mit 14,3 proc. Amalgam in der Nähe von 0° auf das Verhalten des Cadmiumamalgams zurückzuführen sind.

---

Wie im Eingang unserer Arbeit erwähnt, hat die Reichsanstalt bereits im Jahre 1898 darauf hingewiesen, dass das 14,3 proc. Amalgam vorteilhaft durch etwas verdünnteres zu ersetzen ist, und hat deshalb bei der Neuherstellung von Elementen im Jahre 1899, also ein Jahr vor der Veröffentlichung der Versuche des Hrn. Cohen, 13 proc. Amalgam benutzt. Unsere vorstehenden Untersuchungen haben nunmehr den, wie wir glauben, unanfechtbaren Beweis geliefert, dass gegen solche Elemente mit verdünnterem Amalgam (13 und 12 proc.) von keiner Seite ein Einwand erhoben werden kann.

Charlottenburg, im Februar 1901.

1) W. Jaeger u. R. Wachsmuth, Wied. Ann. **59**. p. 583. 1896.

(Eingegangen 1. März 1901.)

## 2. *Die Berechnung der Isothermen; von C. Dieterici.*

Die auf den folgenden Seiten mitgeteilten Berechnungen sind wesentlich empirische; sie bezwecken einen Beitrag zu liefern zu dem Problem der Zustandsgleichung. Ich bin der Ueberzeugung, dass die Aufstellung einer befriedigenden Zustandsgleichung erst gelingen kann, nachdem es gelungen ist, die thatsächlichen Beobachtungen nach allgemein gültigen Rechnungsmethoden zu berechnen. Dieses Ziel habe ich zu erreichen gestrebt.

Das eingeschlagene Rechnungsverfahren ist, soweit ich die Literatur übersehe, neu, obgleich die Ausgangsgleichung die allgemein bekannte Zustandsgleichung von van der Waals ist.

1. Ich knüpfe an meine Arbeit über den kritischen Zustand[1]) an. Es war dort dargelegt, dass man mit Hülfe der Zustandsgleichung von van der Waals:

$$(1) \qquad (p + \pi)(v - b) = R\vartheta,$$

— worin bezeichnet: $p$ den beobachteten, $\pi$ den Waals'schen Cohäsionsdruck, $v$ das Volumen, $b$ die Waals'sche Volumencorrection, $R$ die Gasconstante und $\vartheta$ die absolute Temperatur — die thatsächlich im kritischen Punkt bestehenden Dichteverhältnisse nicht berechnen kann mit Hülfe der Hypothese von van der Waals

$$\pi = \frac{a}{v^2},$$

sondern, dass man ein anderes Gesetz

$$\pi = \frac{a}{v^{5/3}}$$

wählen müsse.

Auf diese Hypothese will ich nicht mehr eingehen, denn bei weiteren Berechnungen zeigte es sich bald, dass man überhaupt nicht auskommt mit der Annahme, dass der Cohäsions-

1) C. Dieterici, Wied. Ann. **69**. p. 685—705. 1899.

druck eine Function des Volumens allein sei, sondern dass notwendig, um den Beobachtungen Rechnung zu tragen, zu setzen ist:

$$\pi = f(v\,\vartheta),$$

also der Cohäsionsdruck als Function von Volumen und Temperatur aufgefasst werden muss. Ich kann von einer Mitteilung meiner Berechnungen in dieser Beziehung absehen, weil inzwischen eine Arbeit von Hrn. Reinganum[1]) erschienen ist, welche zu demselben Resultate geführt hat.

Wenn man nun die Annahme macht, dass der Cohäsionsdruck $\pi$ eine Function von Volumen und Temperatur sei, so spricht man damit aus, dass der Waals'sche Cohäsionsdruck $\pi$ entweder selbst ein kinetischer Druck ist, oder dass er die translatorische Bewegung der Molecüle so verändert, dass er durch die Veränderung der fortschreitenden Energie der Molecularbewegung gemessen werden kann.

Diesen Gedanken drückte die zweite in meiner Arbeit über den kritischen Zustand gegebene Lösung aus, welcher nach dem Vorgange von G. Jäger und W. Voigt[2]) folgende ganz bestimmte kinetische Vorstellung zu Grunde lag: Im Inneren eines cohärenten Gases, war angenommen, heben sich die zwischen den Molecülen bestehenden Cohäsionskräfte jederzeit auf, weil sie nach allen Richtungen hin gleichmässig wirken, daher die translatorische Bewegung nicht geändert wird, der Druck im Inneren $P_i$ also vollkommen nach den Ausdrücken der kinetischen Gastheorie berechenbar ist. Der auf eine das Gas begrenzende Wand ausgeübte Druck ist aber kleiner als der im Inneren bestehende Druck, weil die nach der Wand sich bewegenden Molecüle einem nach Innen gerichteten Cohäsionszug unterliegen, und gegen diesen Zug auf Kosten ihrer kinetischen Energie Arbeit leisten müssen. Aus dieser Vorstellung folgt dann, dass erstens die Zahl der Molecüle, welche die Wand treffen, kleiner ist als im Inneren, denn diejenigen Molecüle, welche mit kleiner Geschwindigkeit sich der umgrenzenden Wand zu bewegen, erreichen diese überhaupt nicht,

1) M. Reinganum, Inaug.-Dissert., Göttingen 1899.

2) Literaturnachweis findet sich in meiner Arbeit Wied. Ann. **69.** p. 702. 1899.

weil sie nicht genug Energie mit sich führen, um die Arbeit gegen den Cohäsionszug zu leisten; es erreichen die Wand also nur die kleinere Zahl von „befähigten" Molecülen; zweitens haben aber auch diese von ihrer kinetischen Energie durch Arbeitsleistung gegen den Cohäsionszug einen gewissen Betrag verloren, geben also an die Wand eine geringere Bewegungsgrösse ab.

Aus dieser Vorstellung folgte, dass, wenn man mit $A$ die auf die Masseneinheit berechnete Arbeit gegen den Cohäsionsdruck bezeichnet, der Druck $p$ gegeben ist durch:

$$p = P_i e^{-\frac{A}{R\vartheta}} = \frac{R\vartheta}{v-b} e^{-\frac{A}{R\vartheta}}. \tag{2}$$

Es ist nicht zu leugnen, dass den befolgten Vorstellungen Willkürlichkeiten und zumal im Hinblick auf die Ueberlegungen von Sutherland und Reinganum schwer zu rechtfertigende Voraussetzungen anhaften.

Und doch führt gerade die Gleichung (2) zu einer verhältnismässig einfachen Berechnung der Isothermen. Daher ist es notwendig, sie sicherer und exacter herzuleiten, und das ist möglich auf Grund folgender Bemerkung: Berechnet man nach dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz die mittlere Energie, welche die geringere Zahl der „befähigten" Molecüle, nach ihrer Arbeitsleistung $A$ gegen den im kinetischen Bilde geforderten Cohäsionszug, bei ihrem Auftreffen auf die Wand noch haben, so ergiebt sich, dass, gleichgültig wie gross oder wie klein $A$ ist, doch diese befähigten im Mittel wieder dieselbe lebendige Kraft haben, wie die mittlere lebendige Kraft aller Molecüle im Inneren. Dass also nach diesen Vorstellungen, das Gas vom Inneren zur Wand hin zwar weniger dicht wird, aber doch constante Temperatur behält, dass folglich die Gleichung (2) gar nichts anderes enthält, als eine kinetische Darstellung der isothermen Arbeitsleistung eines Gases.

Diese Bemerkung führt auf eine Herleitung derselben Gleichung (2) aus der Fundamentalgleichung von van der Waals auf Grund der wohlbekannten Ueberlegungen der mechanischen Wärmetheorie, also frei von jeder willkürlichen kinetischen Vorstellung.

2. In der van der Waals'schen Zustandsgleichung

$$(p + \pi) = \frac{R\vartheta}{v - b}$$

fasse ich $p + \pi = P$ als einen unbekannten Druck auf, es gilt für diesen

$$P = \frac{R\vartheta}{v - b}. \tag{3}$$

$P$ kann man bezeichnen als den Druck eines cohäsionsfreien physischen Gases, denn $P$ gehorcht dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Molecüle nicht mathematische Punkte, sondern räumlich ausgedehnte physische Körper sind. Der Druck $P$

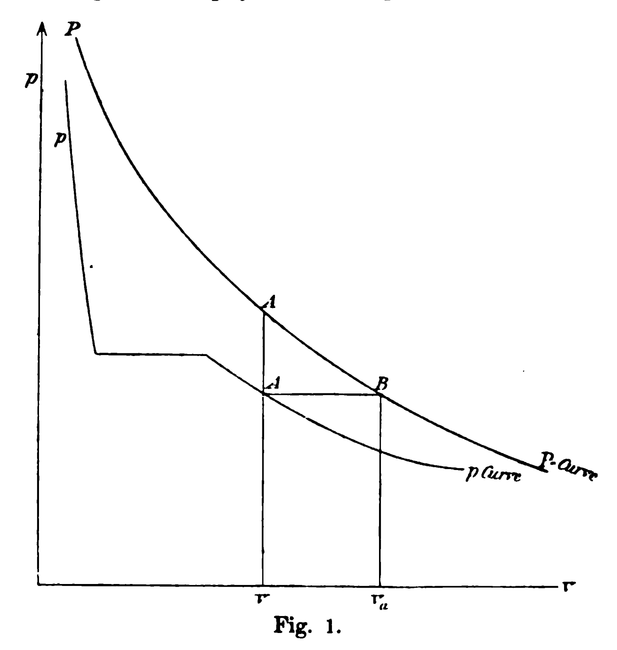



Fig. 1.

ist zu jedem Volumen und Temperatur berechenbar sobald $b$ gegeben ist. Bei constanter Temperatur verläuft die $P$ darstellende Curve (vgl. Fig. 1) nahezu wie eine Hyperbel.

Es handelt sich nun darum, bei jedem Volumen $P$ in seine Componenten $p$ und $\pi$ zu zerlegen. van der Waals vollzieht diese Zerlegung mit Hülfe einer Hypothese; ich will keine Hypothese machen, sondern bilde den Ausdruck für die Ar-

beit, welche eine der Gleichung (3) folgende Substanz zu leisten vermag, wenn sie sich vom Drucke $P$ bis zum Drucke $P_a = p$ ausdehnt. Stelle also in vorstehender Fig. 1 die Ordinate $vA$ den Druck $P$ dar, welcher nach Gleichung (3) zum Volumen $v$ gehört, stelle weiter die $p$-Curve der Zeichnung die thatsächlich beobachtete Isotherme, also die Ordinate $vA'$, den thatsächlich beim Volumen $v$ beobachteten Druck $p$ dar, so sei durch $A'$ eine zur Abscisse Parallele gezogen, welche die $P$-Curve im Punkte $B$ schneidet, beim Volumen $v_a$; so werde berechnet die Grösse der isothermen Fläche $vABv_a = F$: es ist, wenn $b$ constant ist:

$$F = F_c = R\vartheta \ln \frac{P}{p},$$

also

$$p = P . e^{-\frac{F_c}{R\vartheta}} = \frac{R\vartheta}{v - b} e^{-\frac{F_c}{R\vartheta}} . \tag{4}$$

Diese Gleichung ist mit der aus der kinetischen Gastheorie hergeleiteten Gleichung (2) identisch; das was in jenem Bilde als Arbeit $A$ gegen den nach innen gerichteten Cohäsionszug bezeichnet war, ist die isotherme Arbeit, welche ein cohäsionsfreies physisches Gas zu leisten im stande ist, wenn es sich vom Drucke $P$ zum Drucke $p$ ausdehnt.

Solange wir keine neue Aussage über die Grösse $F_c$ machen können, ist die Gleichung (4) eine Identität. Angenommen aber, es seien entweder durch eine Hypothese oder durch empirische Berechnungen bestimmte Aussagen für $F_c = f(v\,\vartheta)$ gewonnen, so giebt Gleichung (4) ein Mittel, den Partialdruck $p$ bei jedem Volumen und Temperatur von dem Gesamtdruck $P$ zu trennen, und damit ist auch eine Aussage für den Cohäsionsdruck $\pi$ durch

$$\pi = P - p = P . \left(1 - e^{-\frac{F_c}{R\vartheta}}\right) = \frac{R\vartheta}{v - b}\left(1 - e^{-\frac{F_c}{R\vartheta}}\right) \tag{4a}$$

gemacht.

Der Ausdruck für $p$ in Gleichung (4) und für $\pi$ in Gleichung (4a) sind absolut streng und stellen eine mathematisch notwendige Folgerung der van der Waals'schen Fundamentalgleichung

$$(p + \pi)(v - b) = R\vartheta$$

dar. Wenn überhaupt der Cohäsionsdruck $\pi$ in bestimmter Weise vom Volumen und der Temperatur abhängig ist, so muss sich diese Abhängigkeit in dem Exponenten von $e$ zu erkennen geben.

Der principielle Unterschied dieser Methode, den Gesamtdruck $P$ in seine beiden Bestandteile $p$ und $\pi$ zu zerlegen, besteht gegenüber der Methode von **van der Waals** darin, dass $p$ in Gleichung (4) als ein Bruchteil des Gesamtdruckes $P$ dargestellt ist und nicht von diesem durch Abzug eines von der Temperatur unabhängig angenommenen Cohäsionsdruckes

$$\pi = \frac{a}{v^2}$$

gewonnen wird.

Daher erscheint auch in Gleichung (4a) der Cohäsionsdruck $\pi$ als ein von der Temperatur abhängiger Druck, es müsste denn gerade sein, dass die für $F_e$ zu machende Aussage eine solche ist, dass $\pi$ von $\vartheta$ unabhängig würde.

Ist $b$ nicht constant, sondern Function von $v$, so muss die Gleichung (4) nur in

$$(5) \qquad p = \frac{R\vartheta}{v-b}\, e^{-\frac{1}{R\vartheta}\int\limits_{\varphi}^{\varphi_a = \frac{R\vartheta}{p}} P.d\varphi}$$

umgewandelt werden, worin das Covolumen $(v - b) = \varphi$ bezeichnet ist. Im Exponenten steht dann nicht mehr die ganze isotherme Fläche $F_i$, denn diese ist:

$$F_i = \int\limits_v^{v_a} P.dv = \int\limits_{\varphi}^{\varphi_a} P.d\varphi + \int\limits_b^{b_a} P.db = R\vartheta . \ln\frac{P}{p} + \int\limits_b^{b_a} P.db.$$

Bei veränderlichem $b$ tritt also im Exponenten von $e$ nur diejenige isotherme Arbeit auf, welche der Gesamtdruck $P$ bei der Vergrösserung des Covolumens $\varphi$ zu leisten im stande ist; diese unterscheidet sich von der gesamten Arbeit um den Betrag, welcher von der Vergrösserung des $b$ herrührt.

Die Frage, welche wir also nach diesen Ueberlegungen stellen müssen, ist diese:

Lässt sich aus den vorliegenden Beobachtungen eine Gesetzmässigkeit für den Ausdruck

$$(6) \qquad A = R\vartheta \,.\, \ln \frac{R\vartheta}{p(v-b)}\,,$$

oder für den zur Berechnung bequemeren Ausdruck

$$\frac{1}{\ln 10}\,\frac{A}{R\vartheta} = \log \frac{R\vartheta}{p(v-b)}$$

erkennen?

3. Zu den empirischen Berechnungen, welche diese Frage beantworten sollen, benutze ich zunächst ausschliesslich die Beobachtungen von Hrn. S. Young an Isopentan. Diese sind so vollständig, dass keine zur Berechnung nötigen Angaben fehlen, sie sind übersichtlich in Tabellen geordnet und auch dem deutschen Leser leicht zugänglich erschienen[1]), sodass das zur Berechnung dienende Zahlenmaterial jederzeit leicht verglichen werden kann. Erst nachdem sich bestimmte Gesetzmässigkeiten ergeben haben, werde ich dann die Allgemeingültigkeit derselben an anderen Stoffen prüfen.

Da die Daten von Hrn. Young für 1 g Substanz angegeben sind, so habe ich, um unnötige Umrechnungen zu vermeiden, diese Einheit beibehalten, und alle Berechnungen in dieser Arbeit auf diese Einheit bezogen, nicht nur für Isopentan, sondern auch für alle anderen später heranzuziehenden Stoffe.

Die Gasconstante $R$ ist für diese Einheit stets

$$R = \frac{84\,500}{M}\,\frac{\text{g/cm}}{{}^{\circ}\text{C.}}$$

— $M$ = Moleculargewicht — gesetzt.

Der Ausdruck (6) für $A$ enthält ausser den beobachteten Grössen $p$, $v$, $\vartheta$ die unbekannte Volumencorrection $b$. Da

---

1) S. Young, Zeitschr. f. physik. Chem. 29. (2) p. 193—241. 1899. In meiner Arbeit über den kritischen Zustand hatte ich sämtliche kritische Daten, welche von Hrn. S. Young und den Herren Ramsay u. Young gesammelt sind, verwertet und sie abkürzend als die Beobachtungen von Ramsay und Young bezeichnet. Um Missverständnisse zu vermeiden, sei hervorgehoben, dass die weitaus grösste Zahl jener Daten von Hrn. Young allein bez. mit verschiedenen Mitarbeitern gewonnen, nur vier Stoffe von Ramsay und Young gemeinsam beobachtet sind.

man von vornherein über diese nichts aussagen kann, so se
ich zunächst $b = 0$ und bilde also den Ausdruck log $R\vartheta/$
Diesen Ausdruck berechne ich zunächst für eine Isother
des Isopentans, die kritische, weil diese den Vorzug hat, d
man sie ohne Unterbrechung durch das ganze beobacht
Gebiet hindurch verfolgen kann.

Die folgende Tab. I enthält das Ergebnis der Berechnu
die letzte Columne das Product $v . \log(R\vartheta/p\,v)$.

Tabelle I.

**Kritische Isotherme des Isopentans.**

$t_\varkappa = 187{,}8, \quad \vartheta_\varkappa = 460{,}8, \quad v_\varkappa = 4{,}266.$

| $v$ | $p$ mm Hg | $\log \frac{R\vartheta}{p\,v}$ | $v \log \frac{R\vartheta}{p\,v}$ |
|---|---|---|---|
| 2,4 $cm^3$ | 49080 | 0,5296 | 1,271 |
| 2,5 | 40560 | 0,5947 | 1,486 |
| 2,6 | 34980 | 0,6419 | 1,669 |
| 2,8 | 28940 | 0,6920 | 1,938 |
| 3,0 | 26460 | 0,7010 | 2,103 |
| 3,2 | 25490 | 0,6893 | 2,205 |
| 3,6 | 25050 | 0,6457 | 2,326 |
| 4,0 | 25020 | 0,6004 | 2,402 |
| 4,3 | 25010 | 0,5691 | 2,447 |
| 4,6 | 25000 | 0,5400 | 2,483 |
| 5 | 24990 | 0,5040 | 2,520 |
| 6 | 24840 | 0,4273 | 2,564 |
| 7 | 24400 | 0,3682 | 2,577 |
| 8 | 23710 | 0,3227 | 2,582 |
| 9 | 22930 | 0,2861 | 2,576 |
| 10 | 22040 | 0,2575 | 2,575 |
| 12 | 20300 | 0,2140 | 2,568 |
| 15 | 17980 | 0,1698 | 2,548 |
| 20 | 14840 | 0,1282 | 2,564 |
| 30 | 10950 | 0,0842 | 2,526 |
| 40 | 8570 | 0,0656 | 2,624 |
| 50 | 7068 | 0,0525 | 2,625 |
| 60 | 6001 | 0,0442 | 2,652 |
| 80 | 4614 | 0,0335 | 2,680 |
| 90 | 4132 | 0,0293 | 2.637 |
| 100 | 3750 | 0,0268 | 2,680 |

Wie die letzte Columne dieser Tab. I zeigt, ist in erster Annäherung

$$v \, . \log \frac{R\vartheta}{pv} = C$$

für alle Volumina $> v_\varkappa = 4{,}3 \text{ cm}^3$. Bei den kleineren Voluminis ist eine deutliche Abnahme des berechneten Ausdruckes zu erkennen. Das ist nicht zu verwundern, denn bei dieser Berechnung ist ja die van der Waals'sche Volumencorrection $b$ noch ganz vernachlässigt; diese muss um so mehr in Betracht kommen, je kleiner $v$ ist und muss dahin wirken, dass der berechnete Ausdruck bei kleinem $v$ beträchtlich grösser wird, also den bei grossem $v$ erhaltenen näher kommt. Da also die erste Annäherungsrechnung $v \log(R\vartheta / pv)$ bei $v > v_\varkappa$ nahe constant ergiebt, und da die Berücksichtigung der Volumencorrection die Constanz verbessern muss, so setze ich bei $\vartheta = \text{const.}$:

$$\text{(7)} \qquad \log \frac{R\vartheta}{p(v-b)} = \frac{C}{v} \quad \text{oder} \quad p = \frac{R\vartheta}{v-b} \cdot e^{-\frac{C}{v}}.$$

Diesen Ansatz habe ich als Hypothese in meiner Arbeit über den kritischen Zustand schon gemacht, hier tritt er als eine Ablesung aus den thatsächlichen Beobachtungen auf.

4. Das Vertrauen zu dieser Annahme wächst, wenn wir die mathematischen Eigenschaften des aufgestellten Ausdruckes untersuchen. Denn es zeigt sich, dass derselbe vollkommen alle Eigenschaften hat, welche nötig sind, um die Isothermen darzustellen, dass er also bei passender Wahl der Constanten Curven berechnen lässt, welche ein Maximum und ein Minimum für $p$ ergeben, wie wir das für die unteren Isothermen $\vartheta < \vartheta_\varkappa$ erwarten müssen, dass er für gewisse Werte der Constanten eine Druckcurve mit einem Wendepunkt berechnen lässt, also die kritische Isotherme ergiebt, und dass er endlich auch Curven für $p$ berechnen lässt, welche keine Maxima oder Minima mehr haben, wie die oberen Isothermen $\vartheta > \vartheta_\varkappa$.

Um dies zu erkennen, nehme ich zunächst an, dass $b$ constant unabhängig von $v$ sei; so erhalten wir die Werte von $v$, bei denen $p$ ein Maximum oder Minimum hat, durch:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \quad \text{oder} \quad -\frac{R\vartheta}{(v-b)^2} e^{-\frac{C}{v}} + \frac{R\vartheta}{v-b} e^{-\frac{C}{v}} \cdot \frac{C}{v^2} = 0,$$

woraus

$$\frac{C}{v^2} = \frac{1}{v - b},$$

$$v^2 - Cv + C.b = 0,$$

$$v_m = \frac{C}{2}\left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4b}{C}}\right)$$

folgt.

Hieraus folgt: wenn die Constante $C$ grösser als $4b$ ist, so erhält man stets zwei Werte von $v$, bei denen $p$ ein Maximum bez. ein Minimum hat und diese Werte sind gegeben durch:

$$v_{m_1} + v_{m_2} = C, \quad v_{m_1} . v_{m_2} = C.b \quad \text{oder} \quad \frac{1}{b} = \frac{1}{v_{m_1}} + \frac{1}{v_{m_2}};$$

ist $C$ gerade gleich $4b$, so fallen die Wurzeln der quadratischen Gleichung in eine zusammen. Dies muss der Fall sein im kritischen Zustand; in diesem ist also:

$$v_m = v_\varkappa = \frac{C}{2}, \quad C = 2 v_\varkappa,$$

und damit

$$\tfrac{1}{2} v_\varkappa = b.$$

Ist endlich $C < 4b$, so werden die Wurzeln der quadratischen Gleichung für $v$ imaginär, oder es giebt keine reellen Werte von $v$ mehr, bei denen $p$ ein Maximum oder Minimum hat.

Angenommen also, $C$ sei eine Temperaturfunction der beschriebenen Art und diese Annahme sei fortan durch den Index $\vartheta$ kenntlich gemacht, so ist offenbar, dass der für $p$ aufgestellte Ausdruck genau dieselben Eigenschaften hat, wie der bisher einzige von van der Waals aufgestellte, welcher eine Continuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes ergiebt.

Würde man über die Lage der maximalen und minimalen Werte von $p$ bei den unteren Isothermen eine Aussage auf Grund theoretischer Erwägungen machen können, so würde man dadurch eine Aussage über die Temperaturabhängigkeit von $C_\vartheta$ gewinnen. Soweit ich sehe, ist a priori eine solche Aussage nicht möglich; daher bleibt nichts anderes übrig als den Ausdruck für $C_\vartheta$

$$C_\vartheta = v . \ln \frac{R\vartheta}{p(v - b)}$$

rein empirisch an der Hand der Beobachtungen zu untersuchen. Auf die Temperaturabhängigkeit von $C_\vartheta$ werde ich

später eingehen und will zunächst suchen, die aus der ersten unter Vernachlässigung von $b$ aufgestellte Annahme, dass bei $\vartheta = \text{const.}$ $C_\vartheta$ constant sei, strenger zu berechnen.

5. Eine nächste Annäherung bietet die Annahme $b = \text{const.}$, welche, wie soeben gezeigt, für den kritischen Zustand

$$v_\varkappa = 2\,b,\quad C_{\vartheta_\varkappa} = 2\,v_\varkappa$$

verlangt. Damit wird

$$p_\varkappa = \frac{R\,\vartheta_\varkappa}{v_\varkappa - b}\,e^{-\frac{C_{\vartheta_\varkappa}}{v_\varkappa}} = \frac{R\,\vartheta_\varkappa}{\frac{1}{2}\,v_\varkappa}\,.\,e^{-2}$$

oder

$$\frac{R\,\vartheta_\varkappa}{p_\varkappa\,v_\varkappa} = \tfrac{1}{2}\,.\,e^2 = 3{,}695.$$

Bei Isopentan ist nach den Beobachtungen von S. Young das Verhältnis des idealen nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz berechneten Volumens

$$v_{0\varkappa} = \frac{R\,\vartheta_\varkappa}{p_\varkappa}$$

zum thatsächlich beobachteten $v_\varkappa$ also

$$\frac{R\,\vartheta_\varkappa}{p_\varkappa\,v_\varkappa} = 3{,}739.$$

Die beobachtete Zahl 3,739 stimmt also mit der theoretisch auf Grund der gemachten Annahmen berechneten 3,695 auf 1 Proc.

Nach unseren Annahmen würde also der kritische Zustand eintreten, wenn das Volumen $v = 2\,b$ geworden ist, oder, da $b$ nach van der Waals das Vierfache des Kernvolumens ist, wenn $v$ gleich dem Achtfachen des Kernvolumens wird, oder gleich der Summe der Deckungssphären.[1])

---

1) Ich möchte hier eine Bemerkung nicht unerwähnt lassen, welche ich bei meinen vielen Berechnungen auf dem Boden der van der Waals'schen Gleichung:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{R\,\vartheta}{v - b}$$

machte. Nach ihr ist notwendig, wenn $a$ unabhängig von $\vartheta$ ist,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{v=c} = \frac{R}{v - b},\quad \text{also}\quad v - b = \frac{R}{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{v=c}}.$$

Nimmt man nun die für $v = v_\varkappa$ beobachteten Spannungscoefficienten,

Nun muss der Druck für die ganze kritische Isotherme gegeben sein durch:

$$p = \frac{R\vartheta_\varkappa}{v - \frac{1}{2}v_\varkappa} e^{-2\frac{v_\varkappa}{v}}.$$

Wie weit die nach dieser Gleichung berechneten Drucke mit den beobachteten bei Isopentan übereinstimmen, zeigt die folgende Tabelle.

### Tabelle II.

Kritische Isotherme des Isopentans.

$\vartheta_\varkappa = 460{,}8^\circ$ C. $v_\varkappa = 4{,}266$ cm³.

| $v$ | $p$ ber. mm Hg | $p$ beob. mm Hg | $v$ | $p$ ber. mm Hg | $p$ beob. mm Hg | $v$ | $p$ ber. mm Hg | $p$ beob. mm Hg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,4 cm³ | 42730 | 49080 | 4,3 cm³ | 25300 | 25005 | 20 cm³ | 14560 | 14840 |
| 2,5 | 35810 | 40560 | 4,6 | 25300 | 25000 | 30 | 10770 | 10950 |
| 2,6 | 32090 | 34980 | 5 | 25240 | 24940 | 40 | 8508 | 8570 |
| 2,8 | 28390 | 28940 | 6 | 24880 | 24840 | 50 | 7025 | 7068 |
| 3,0 | 26780 | 26460 | 8 | 23400 | 23710 | 60 | 5978 | 6001 |
| 3,2 | 26000 | 25490 | 10 | 21590 | 22040 | 80 | 4604 | 4614 |
| 3,6 | 25420 | 25050 | 12 | 19850 | 20300 | 90 | 4127 | 4182 |
| 4,0 | 25320 | 25020 | 15 | 17540 | 17980 | 100 | 3740 | 3750 |

Wie man aus dem Vergleich zwischen Beobachtung und Berechnung ersieht, ist, wenn man von den kleinsten Voluminis

---

so ergiebt die Berechnung bei Isopentan, Normalpentan, Kohlensäure, Aether stets und fast exact

$$(v - b)_\varkappa = \frac{R}{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{v = v_\varkappa}} = \tfrac{1}{2} v_\varkappa, \quad \text{also} \quad b_\varkappa = \tfrac{1}{2} v_\varkappa,$$

also dasselbe Resultat, welches oben auf ganz anderem Wege sich ergab. Dagegen giebt, wie bekannt, dieselbe van der Waals'sche Gleichung aus den kritischen Bedingungen

$$b_\varkappa = \tfrac{1}{3} v_\varkappa.$$

Dieser Widerspruch, den ich auf keine Weise auf Grund der Hypothese von van der Waals zu beseitigen vermochte, war für mich ein Grund, diese Hypothese zu verlassen und das oben befolgte Rechnungsverfahren auszubiden.

2,4—2,6 absieht, eine Uebereinstimmung von 1—2 Proc. erreicht, ja man könnte dieselbe noch vollkommener machen, wenn man $v_\varkappa = 4{,}316\ \text{cm}^3$ ansetzt, also nur um 1 Proc. grösser, als der von S. Young angegebene, nach der Methode von Mathias ermittelte Wert des kritischen Volumens. Dann würde völlig exacte Uebereinstimmung in der Nähe des kritischen Volumens bestehen und sowohl bei grösseren wie bei kleineren Voluminis der Anschluss durchgängig noch besser werden.

Ich glaube es kann wohl kaum ein Ausdruck für $p$ aufgestellt werden, der in so einfacher Weise den gewundenen Verlauf der kritischen Isotherme mit einer solchen Genauigkeit zu berechnen gestattet, und ich glaube, dass nach dieser Berechnung alle Veranlassung vorliegt, den betretenen Weg weiter zu verfolgen, und zu schliessen, dass der Rest von Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung darin zu suchen ist, dass die Annahme $b$ = const. nicht zutrifft, sondern dass, wie es ja auch die theoretischen Ueberlegungen aller Forscher verlangen, $b = f(v)$ ist.

6. Wenn man aber diese Annahme macht, so geht die Uebersichtlichkeit der bisherigen Berechnung verloren und dafür tritt die ganze Unsicherheit auf, welche die Unkenntnis der $b$-Function mit sich bringt. Trotzdem muss dieser Schritt gethan werden, wenn man nicht nur den Dampfzustand, sondern auch den flüssigen darzustellen trachtet.

Wenn man $b$ als veränderlich betrachtet, so muss es von vornherein zweifelhaft erscheinen, ob man die Gesetzmässigkeit, die sich bisher ergab, auf

$$\int_v^{v_a} P \,.\, d\varphi = \int_v^{v_a} (p + \pi)\, d\varphi = R\,\vartheta \ln \frac{\varphi_a}{\varphi} = R\,\vartheta \ln \frac{R\,\vartheta}{p\,.\,(v - b)}$$

übertragen, diesen Ausdruck also gleich $A/v$ setzen darf; $\int_v^{v_a} . P d\varphi$ stellt nicht die gesamte äussere Arbeit dar, welche eine cohäsionsfreie physische Substanz bei isothermer Ausdehnung vom Volumen $v$ bis

$$v_a = \frac{R\,\vartheta}{p} + b_a$$

zu leisten im stande ist, sondern nur die bei Vergrösserung des Covolumens $v - b = \varphi$ geleistete Arbeit, während die ganze äussere Arbeit durch

$$\int_{v}^{v_a} P . d v$$

bestimmt ist.

Es tritt also die Frage auf: ist es rationeller, den Ausdruck

$$\text{(a)} \qquad \int_{v}^{v_a} P . d\varphi = R \vartheta \ln \frac{R \vartheta}{p(v - b)} = \frac{A}{r}$$

zu setzen, oder den Ansatz

$$\text{(b)} \quad \left\{ \begin{aligned} \int_{v}^{v_a} P . d v = \int_{v}^{v_a} P . d\varphi + \int_{b}^{b_a} P . d b = R \vartheta \ln \frac{R \vartheta}{p(v - b)} \\ + R \vartheta \int_{b}^{b_a} \frac{d b}{v - b} = \frac{A}{v} \end{aligned} \right.$$

zu machen.

Erst die Berechnung der Verdampfungswärme ergab, dass der allgemeinere zweite Ansatz $b$ der richtige sein muss; da dieser zweite Ansatz erheblich schwieriger zu behandeln ist, so war es nur natürlich, dass ich zuerst den einfacheren ersteren auf Grund der in meiner früheren Arbeit[1]) entwickelten Gleichungen für den kritischen Zustand verfolgte. Dabei ergab sich, dass man die im Falle $b = f(v)$ geltenden kritischen Gleichungen nur weiter verfolgen konnte, wenn man eine bestimmte Gesetzmässigkeit für $b = f(v)$ von vornherein annahm, und es ergab sich weiter, dass, wenn man in Uebereinstimmung mit den theoretischen Betrachtungen von H. A. Lorentz, van der Waals, G. Jäger und Boltzmann

$$b = b_c - \alpha \frac{b_c^2}{v}$$

setzt, den Beobachtungen an Isopentan sehr nahe genügt wird, wenn man $\alpha = \frac{1}{4}$ setzt.

1) C. Dieterici, Wied. Ann. **69**. p. 703. 1899.

Dieses Ergebnis will ich allein aus einer langen Zwischenrechnung hervorheben, und zu dem Falle $b$ übergehen.

Ich prüfe also den Ansatz:

$$
(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \displaystyle\int_v^{v_a} P . d v = R \vartheta . \int_v^{v_a} \frac{d v}{v - b} = \frac{A}{v} \\ \text{oder} \\ \displaystyle\int_v^{v_a} \frac{d v}{v - b} = \frac{C_\vartheta}{v} . \end{array} \right.
$$

Für $b$ nehme ich die durch theoretische Ueberlegungen nahegelegte Abhängigkeit

$$
(9) \qquad b = b_c - \alpha \frac{b_c^2}{v}
$$

an, so wird

$$
\int_v^{v_a} \frac{d v}{v - b} = \int_v^{v_a} \frac{v . d v}{v^2 - v . b_c + \alpha b_c^2} = \frac{C_\vartheta}{v} .
$$

Die Lösung des Integrales fällt verschieden aus, je nach dem Werte von $\alpha$; in dem speciellen Falle, dass $\alpha = \frac{1}{4}$ ist, wird

$$
\int_v^{v_a} \frac{v . d v}{v^2 - v . b_c + \alpha b_c^2} = \int_v^{v_a} \frac{d v}{(v - \frac{1}{2} b_c)^2} = \ln \frac{v_a - \frac{1}{2} b_c}{v - \frac{1}{2} b_c} + \frac{\frac{1}{2} b_c}{v - \frac{1}{2} b_c} - \frac{\frac{1}{2} b_c}{v_a - \frac{1}{2} b_c} .
$$

Diesen speciellen Fall kann man überhaupt nur weiter verfolgen; die Lösungen des Integrales für $\alpha \gtrless \frac{1}{4}$ werden so complicirt, dass sie gar nicht mehr für unseren Zweck weiter behandelt werden können.

Glücklicherweise liegen alle Anzeichen dafür vor, dass in der für $b$ angenommenen Abhängigkeit der Factor $\alpha$ nahezu den Wert $\frac{1}{4}$ hat. Zunächst hatten die Annäherungsrechnungen an Isopentan nach der Annahme (a) diesen Factor zu etwa $\frac{1}{4}$ ergeben; nach Jäger-Boltzmann ist unter Annahme der

Kugelgestalt der Molecüle $\alpha = \frac{3}{8}$ oder die erweiterte Zustandsgleichung von Boltzmann

$$P = \frac{R\vartheta}{v}\left[1 + \frac{b_c}{v} + \frac{5}{8}\left(\frac{b_c}{v}\right)^2 + \dots\right],$$

während nach der Annahme $\alpha = \frac{1}{4}$

$$P = R\vartheta \cdot \frac{v}{\left(v - \frac{b_c}{v}\right)^2} = \frac{R\vartheta}{v}\left[v + \frac{b_c}{v} + \frac{3}{4}\left(\frac{b_c}{v}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{b_c}{v}\right)^3 + \frac{5}{16}\left(\frac{b_c}{v}\right)^4 + \dots\right]$$

folgt. Beide Ausdrücke für $P$ differiren so wenig, dass man wohl mit der Annahme $\alpha = \frac{1}{4}$ eine grosse Annäherung erwarten darf.

Damit geht die Gleichung (8) über in:

$$\ln\frac{v_a - \beta}{v - \beta} + \frac{\beta}{v - \beta} - \frac{\beta}{v_a - \beta} = \frac{C_\vartheta}{v}, \tag{10}$$

worin $\beta = \frac{1}{4} b_c$ zur Abkürzung gesetzt ist.

Diese Gleichung drückt stets das Volumen $v_a$ der cohäsionsfreien Substanz beim Drucke $p$ als Function des Volumens $v$ der cohärirenden Substanz aus; denn es ist ja stets

$$v_a = \frac{R\vartheta}{p} + b_a,$$

in $v_a$ ist also stets implicite der Druck $p$ enthalten.

Im kritischen Punkt ist $(\partial p / \partial v) = 0$, also auch $(\partial v_a / \partial v) = 0$ und $(\partial^2 p / \partial v^2) = 0$, also auch $(\partial^2 v_a / \partial v) = 0$. Die kritischen Bedingungsgleichungen erhält man durch Differentiation von (10), indem man $\partial v_a / \partial v$ und $\partial^2 v_a / \partial v$ gleich Null setzt:

$$\frac{C_{\vartheta_\varkappa}}{v_\varkappa^2} = \frac{1}{v_\varkappa - \beta} + \frac{\beta}{(v_\varkappa - \beta)^2} \tag{11a}$$

und

$$\frac{2\,C_{\vartheta_\varkappa}}{v_\varkappa^3} = \frac{1}{(v_\varkappa - \beta)^2} + \frac{2\beta}{(v_\varkappa - \beta)^3}. \tag{11b}$$

Woraus durch Elimination von $C_{\vartheta_\varkappa}$

$$\frac{2}{v_\varkappa} + \frac{2\beta}{v_\varkappa (v_\varkappa - \beta)} = \frac{1}{v_\varkappa - \beta} + \frac{2\beta}{(v_\varkappa - \beta)^2},$$

oder

$$v_\varkappa = 3\beta = \frac{3}{4} b_c \tag{12a}$$

folgt; also

$$b_\varkappa = \frac{4}{3} v_\varkappa - \frac{1}{4}\,\frac{\left(\frac{4}{3} v_\varkappa\right)^2}{v_\varkappa} = \frac{8}{9} v_\varkappa.$$

$b_\varkappa$ wird also nicht wie bei der Annahme $b = \text{const.}$ genau gleich $\frac{1}{3} v_\varkappa$, sondern um ein Weniges grösser.

Die Constante $C_{\vartheta_\varkappa}$ ergiebt sich dann durch Einsetzen

$$C_{\vartheta_\varkappa} = \tfrac{9}{4} v_\varkappa = 2{,}25\, v_\varkappa, \tag{12b}$$

also nicht genau gleich 2 wie im Falle $b = \text{const.}$, sondern etwas grösser.

7. Zur weiteren quantitativen Berechnung setze ich hiernach für Isopentan in

$$b = b_c - \tfrac{1}{4} \frac{b_c^2}{v},$$

$$b_c = \tfrac{3}{8} v_\varkappa = 2{,}844,$$

nehme an, dass diese so festgelegten Werte von $b$ für jede Temperatur gültig sind, nehme also an, dass $b$ nicht eine Temperaturfunction ist, und berechne nach den vorliegenden Beobachtungen

$$v_a = \frac{R\vartheta}{p} + b_a$$

und damit

$$\frac{1}{R\vartheta} \cdot \int_v^{v_a} P \, . \, d v = \int_v^{v_a} \frac{d v}{v - b} = \ln \frac{v_a - \frac{1}{2} b_c}{v - \frac{1}{2} b_c} + \frac{\frac{1}{2} b_c}{v - \frac{1}{2} b_c} - \frac{\frac{1}{2} b_c}{v_a - \frac{1}{2} b_c}.$$

Für Volumina $v > 20$ kann $b$ als constant gleich $b_c$ betrachtet werden, also der einfachere Ausdruck

$$\ln \frac{v_a - b_c}{v - b_c} = \ln \frac{R\vartheta}{p \, . \, (v - b_c)}$$

berechnet werden.

Das Ergebnis der Berechnung ist in Tab. III enthalten, in ihr ist

$$v \cdot \int_v^{v_a} \frac{d v}{v - b}$$

dargestellt.

**Für Isopentan.**

$$v \cdot \int_{v}^{v_a} \frac{dv}{v-b} = v\left[\ln \frac{v_a - \frac{1}{2} b_c}{v - \frac{1}{2} b_c} + \frac{\frac{1}{2} b_c}{v - \frac{1}{2} b_c} - \frac{\frac{1}{2} b_c}{v - \frac{1}{2} b_c}\right]. \quad b_c = 2{,}844 \text{ cm}^3.$$

| $v_a$ | 100 | 90 | 80 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 15 | 10 | 8 | 6 | 5 | 4,3 | 4 | 3 | 2,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 553 | 7,069 | 6,859 | 6,900 | 6,899 | 6,803 | 6,549 | 6,617 | 6,559 | 6,552 | 6,443 | 6,470 | 6,420 | — | — | — | — | — |
| 533 | 7,483 | 7,436 | 7,448 | 7,420 | 7,369 | 7,101 | 7,045 | 6,972 | 6,895 | 6,907 | 6,951 | 6,867 | 6,817 | 6,780 | — | — | — |
| 513 | 7,922 | 7,830 | 7,846 | 7,763 | 7,725 | 7,570 | 7,515 | 7,473 | 7,348 | 7,388 | 7,400 | 7,375 | 7,360 | 7,317 | 7,295 | — | — |
| 493 | 8,220 | 8,040 | 8,122 | 8,260 | 8,288 | 8,03 | 7,930 | 7,852 | 7,847 | 7,948 | 7,984 | 8,054 | 8,007 | 8,003 | 7,995 | 7,982 | — |
| 473 | 8,866 | 8,826 | 8,680 | 8,716 | 8,574 | 8,620 | 8,496 | 8,447 | 8,442 | 8,594 | 8,680 | 8,776 | 8,818 | 8,744 | 8,842 | 8,760 | 8,118 |
| 460,8 | 9,232 | 9,140 | 9,044 | 8,992 | 9,050 | 8,942 | 8,818 | 8,870 | 8,900 | 9,102 | 9,164 | 9,352 | 9,448 | 9,474 | 9,482 | 9,458 | 8,806 |
| 453 | 9,532 | 9,368 | 9,302 | 9,188 | 9,242 | 9,164 | 9,022 | 9,104 | 9,208 | 9,422 | 9,585 | — | — | — | — | — | 9,356 |
| 443 | 9,695 | 9,636 | 9,525 | 9,450 | 9,474 | 9,476 | 9,374 | 9,468 | 9,600 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 433 | 9,902 | 9,906 | 9,828 | 9,834 | 9,925 | 9,818 | 9,788 | 9,857 | 10,06 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 423 | 10,29 | 10,25 | 10,20 | 10,23 | 10,27 | 10,19 | 10,31 | 10,35 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 413 | 10,75 | 10,59 | 10,63 | 10,58 | 10,64 | 10,63 | 10,67 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 403 | 11,07 | 11,06 | 11,00 | 10,96 | 11,11 | 11,09 | 11,15 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 393 | 11,56 | 11,31 | 11,46 | 11,49 | 11,65 | 11,66 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 383 | 11,83 | 12,02 | 11,99 | 11,99 | 12,24 | 12,14 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 373 | 12,46 | 12,72 | 12,80 | 12,60 | 12,90 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 363 | 13,10 | 13,24 | 13,19 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 353 | 13,81 | 14,01 | 14,11 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

Uebersieht man die Zahlenreihen dieser Tabelle in horizontaler Richtung, so überblickt man die Werte von

$$v \cdot \int_{v}^{v_a} \frac{d\,v}{v-b}$$

in jeder Isotherme. Bei allen unteren Isothermen $\vartheta < \vartheta_x$ tritt eine zum Teil ideale Constanz des berechneten Ausdruckes auf. In der Nähe der kritischen Temperatur schwanken die Zahlen um etwa 3—4 Proc., bei den obersten drei Isothermen scheint beim Volumen $v = 50$ plötzlich eine Abnahme von etwa 3 Proc. des Ausdruckes aufzutreten.

Wenn man beachtet, dass bei der Berechnung dieser Zahlen doch auch experimentelle Unsicherheiten in Betracht kommen, welche gerade bei den grossen Werten von $v$ mehr ins Gewicht fallen als bei kleinem $v$, so darf man wohl aus der Tabelle den Satz herauslesen: in jeder Isotherme ist im Dampfzustande der berechnete Ausdruck constant, oder

$$\int_{v}^{v_a} \frac{d\,v}{v-b} = \frac{C_\vartheta}{v}.$$

Die Bemerkung, dass in den der kritischen Temperatur naheliegenden Isothermen ein systematisches Ansteigen des Wertes von $C_\vartheta$ bei $v < 8\ \mathrm{cm}^3$ auftritt, dem bei den kleinsten Voluminis wieder eine Abnahme erfolgt, lässt vermuten, dass das die für $b$ angenommene Abhängigkeit vom Volumen nicht ganz exact richtig ist, sondern dass man bei Voluminis, die dem kritischen nahe liegen, $b$ etwas kleiner wählen muss als es der Annahme entspricht, bei den kleinsten Flüssigkeitsvolumen etwas grösser. Die Aenderung, welche $b$ erfahren müsste, um exacte Constanz zu erzielen, ist nur sehr klein, denn für die Berechnung kommt stets nur $(v-b)$ in Betracht; dieses ist bei den Flüssigkeitsvoluminis klein gegen $v$ und $b$ und daher genügt eine kleine Aenderung des $b$, um eine grosse von $(v-b)$ hervorzubringen.

Derselbe Umstand, dass für die Darstellung von $b = f(v)$ noch Glieder höherer Ordnung für kleine Volumina in Betracht kommen, erklärt einen Widerspruch zwischen Theorie und

Berechnung: Nach den kritischen Bedingungen (p. 67) müsste, wenn die Annahme

$$b = b_c - \frac{1}{4}\frac{b_c^2}{v}$$

auch für die kritische Dichte genügte,

$$C_{\vartheta_\varkappa} = 2{,}25 \,.\, v_\varkappa = 2{,}25 \,.\, 4{,}266 = 9{,}598 \text{ cm}^3$$

ergeben. Der Mittelwert von

$$v \,.\int\limits_v^{v_a} \frac{d\,v}{v-b}$$

ist aber nach der vorstehenden Tabelle bei $\vartheta = \vartheta_\varkappa$, wenn man nur die Zahlen bis $v = 8$ cm³ berücksichtigt,

$$C_{\vartheta_\varkappa} = 9{,}016 \text{ cm}^3 = 2{,}113\, v_\varkappa .$$

Die Differenz von fast 6 Proc. ist darauf zurückzuführen, dass die angenommene Darstellung von $b = f(v)$ nicht genügt für kleine Volumina. Da es aber unmöglich ist, aus den kritischen Bedingungen allein das Zusatzglied der Reihe für $b$ zu ermitteln, welches eine exacte Uebereinstimmung herstellen kann, so muss man sich mit der erreichten Annäherung begnügen. Aus demselben Grunde halte ich es aber für rationeller, den Mittelwert $C_{\vartheta_\varkappa}$ der Tabelle für weitere Berechnungen zu verwenden und nicht den theoretischen.

8. Wenn es nun noch gelingt, $C_\vartheta$ als Function der Temperatur darzustellen, so ist das Problem der Berechnung der Isothermen innerhalb der angegebenen Grenzen gelöst. Erst nach langen vergeblichen Berechnungen fand ich als zweite rein empirische Regel, dass sich $C_\vartheta$ am einfachsten und genauesten darstellen lasse durch

$$C_\vartheta = C_{\vartheta_\varkappa} \cdot \left(\frac{\vartheta_\varkappa}{\vartheta}\right)^{2/3} .$$

Die folgende Tab. IV giebt unter „beobachtet“ die Mittelwerte der $C_\vartheta$ nach Tab. III für jede Isotherme, und zwar sind zur Bildung derselben die Zahlen bis $v = 8$ cm³ verwendet, unter „berechnet“ findet sich das Ergebnis der Berechnung nach der Gleichung.

Tabelle IV.

| $\vartheta$ | $C_\vartheta$ beob. Mittelwerte nach Tab. III | $C_\vartheta$ ber. $C_\vartheta = C_{\vartheta_\varkappa}\left(\frac{C_\varkappa}{\vartheta}\right)^{3/2}$ |
|---|---|---|
| 553 | 6,723 | 6,858 |
| 533 | 7,157 | 7,247 |
| 513 | 7,615 | 7,678 |
| 493 | 8,060 | 8,144 |
| 473 | 8,632 | 8,670 |
| 460,8 | 9,016 | 9,016 |
| 453 | 9,288 | 9,250 |
| 443 | 9,522 | 9,562 |
| 433 | 9,880 | 9,895 |
| 423 | 10,25 | 10,25 |
| 413 | 10,62 | 10,62 |
| 403 | 11,06 | 11,08 |
| 393 | 11,51 | 11,46 |
| 383 | 12,02 | 11,90 |
| 373 | 12,70 | 12,38 |
| 363 | 13,17 | 12,90 |
| 353 | 13,96 | 13,44 |

Die Uebereinstimmung ist nur bei der höchsten und bei der niedrigsten Temperatur nicht ganz vollkommen, sonst aber durchgängig auf weniger als 1 Proc. vorhanden.

Folglich können wir den Dampfzustand des Isopentans bis kurz vor dem kritischen Volumen darstellen durch

$$\int_v^{v_a} \frac{dv}{v-b} = \frac{C_{\vartheta_\varkappa}\,\vartheta_\varkappa^{3/2}}{v\,.\,\vartheta^{3/2}} = 2{,}116\,\frac{v_\varkappa}{v}\cdot\frac{\vartheta_\varkappa^{3/2}}{\vartheta^{3/2}}$$

oder

$$\int_v^{v_a} P\,.\,dv = R\,\vartheta\,.\int_v^{v_a}\frac{dv}{v-b} = 2{,}116\,.\,R\,\vartheta_\varkappa\cdot\frac{v_\varkappa}{v}\,\frac{\vartheta_\varkappa^{1/2}}{\vartheta^{1/2}},$$

worin zu setzen ist

$$b = b_c - \tfrac{1}{4}\,\frac{b_c^2}{v}, \qquad b_c = \tfrac{3}{8}\,v_\varkappa.$$

Für $v > 20$ kann

$$\int_v^{v_a} P\,.\,dv = R\,\vartheta\,.\ln\frac{R\,\vartheta}{p(v-b_c)}$$

gesetzt werden, also der Druck $p$ nach

$$p = \frac{R\vartheta}{v - b_c} e^{-2,116 \cdot \frac{v_\varkappa}{v} \cdot \frac{\vartheta_\varkappa^{3/2}}{\vartheta^{3/2}}}$$

berechnet werden.

Soweit kann man zunächst mit der Berechnung der Isothermen gelangen.

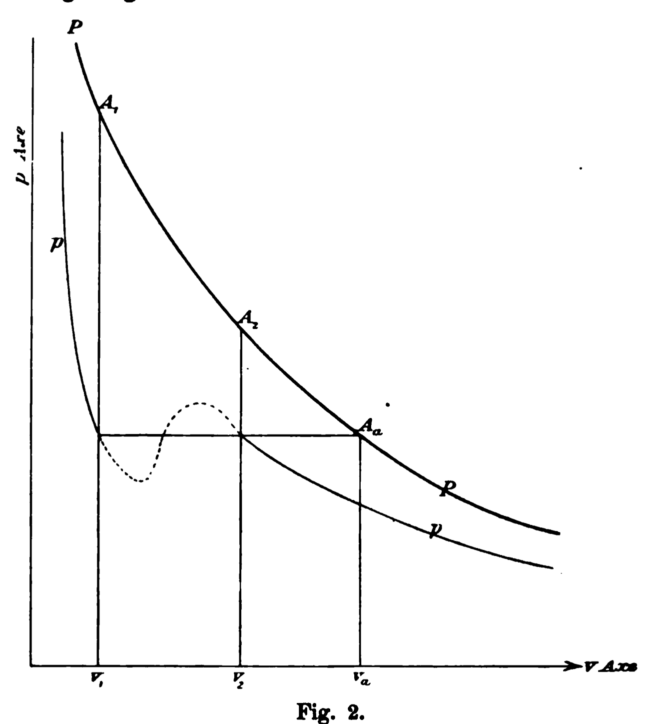



Fig. 2.

9. Es fragt sich nun weiter, ob die hier gefundenen beiden empirischen Regeln so weit zuverlässig sind, dass man sie auf den flüssigen Zustand übertragen darf.

Den besten Prüfstein bildet hier die Berechnung der Verdampfungswärme.

Nach den Regeln soll stets sein

$$\int_v^{v_a} P \, . \, dv = \left( a \frac{R\vartheta_\varkappa^{3/2} \, . \, v_\varkappa}{\vartheta^{1/2}} \right) \cdot \frac{1}{v},$$

worin $a$ ein aus den kritischen Bedingungen zu ermittelnder Factor ist, bei Isopentan $a = 2{,}116$.

Stelle also in der vorstehenden Fig. 2 die $P$-Curve den Gesamtdruck

$$P = p + \pi = \frac{R\vartheta}{v-b}$$

als Function von $v$ dar, und die $p$-Curve die thatsächlich beobachtete Isotherme, so stellt für das Sättigungsvolumen der Flüssigkeit $v_1$ die isotherme Fläche $v_1 A_1 A_a v_a$ die Arbeit

$$\int_{v_1}^{v_a} P\,dv$$

dar, für welche die empirischen Regeln gelten sollen; ebenso giebt für das Sättigungsvolumen des Dampfes $v_2$ die Fläche $v_2 A_2 A_a v_a$ die graphische Darstellung der Arbeit

$$\int_{v_2}^{v_a} P\,.\,dv\,.$$

Die Differenz beider, also die Fläche $v_1 A_1 A_2 v_2$ soll nach den empirischen Regeln gegeben sein durch

$$v_1 A_1 A_2 v_2 = \int_1^2 P\,.\,dv = \frac{a\,.\,R\,\vartheta_\varkappa^{3/2}\,.\,v_\varkappa}{\vartheta^{1/2}}\left[\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right],$$

worin $a = 2{,}116$ für Isopentan ist.

Nun ist stets

$$\int_1^2 P\,.\,dv = \int_1^2 p\,.\,dv + \int_1^2 \pi\,dv\,.$$

$\int_1^2 \pi\,dv$ ist die Arbeit der Gewichtseinheit gegen den Cohäsionsdruck beim isothermen Uebergang aus dem flüssigen in den Zustand des gesättigten Dampfes, oder die mechanisch gemessene innere Verdampfungswärme $J\,.\,\varrho$.

Ferner muss nach dem Clausius-Maxwell'schen Theorem

$$\int_1^2 p\,.\,dv = p\,(v_2 - v_1)$$

ein, also

$$\int_1^2 P\,.\,dv = J\,.\,\varrho + p\,(v_2 - v_1) = J\,r\,,$$

worin $Jr$ die ganze mechanisch gemessene Verdampfungswärme bedeutet. Diese ist aber auch durch die bekannte Gleichung der mechanischen Wärmetheorie gegeben durch

$$J \cdot r = (v_2 - v_1)\,\vartheta \cdot \frac{d p_s}{d\vartheta}\,.$$

Also muss allgemein sein:

$$J r = (v_2 - v_1)\,\vartheta \cdot \frac{d p_s}{d\vartheta} = \frac{a R \vartheta_\varkappa^{3/2} \cdot v_\varkappa}{\vartheta^{1/2}} \cdot \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)$$

oder

$$v_1 \cdot v_2 \cdot \vartheta^{3/2} \cdot \frac{d p_s}{d\vartheta} = a\, v_\varkappa \cdot R\, \vartheta_\varkappa^{3/2} = C. \qquad (13)$$

Für Isopentan ist $a = 2{,}116$, also

$$v_1 \cdot v_2\, \vartheta^{3/2} \cdot \frac{d p_s}{d\vartheta} = 2{,}116 \cdot v_\varkappa \cdot R\, \vartheta_\varkappa^{3/2} = C.$$

Die folgende Tab. V enthält die Prüfung dieser Gleichung an Isopentan; die Ueberschriften der Columnen erklären sich von selbst, nur sei bemerkt, dass bei der Berechnung von $C$ die Druckgrössen auf $g/cm^2$ umgerechnet sind.

Tabelle V.

Isopentan. $M = 71{,}85$ im Sättigungszustand.

| $\vartheta$ | $p_s$ mm Hg | $\frac{d p_s}{d\vartheta}$ mm Hg | $v_1$ cm³ | $v_2$ cm³ | $C = v_1\, v_2\, \vartheta^{3/2} \frac{d p_s}{d\vartheta}$ $[g/cm^4 \cdot (^\circ C.)^{1/2}]$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 460,8 | 25005 | — | 4,266 | 4,266 | — |
| 453 | 22262 | 333,0 | 2,859 | 7,952 | $10{,}07 \cdot 10^7$ |
| 443 | 19094 | 300,0 | 2,555 | 10,73 | 10,43 |
| 433 | 16285 | 265,0 | 2,3775 | 13,71 | 10,56 |
| 423 | 13804 | 233,0 | 2,2495 | 17,15 | 10,63 |
| 413 | 11620 | 205,0 | 2,1540 | 21,10 | 10,63 |
| 403 | 9707 | 179,0 | 2,0720 | 26,10 | 10,67 |
| 393 | 8040 | 155,5 | 2,0035 | 32,35 | 10,67 |
| 383 | 6586 | 134,0 | 1,9455 | 39,70 | 10,56 |
| 373 | 5355 | 115,0 | 1,8945 | 49,50 | 10,57 |
| 353 | 3400 | 82,2 | 1,8050 | 77,80 | 10,41 |
| 333 | 2036 | 56,0 | 1,7335 | 128,0 | 10,31 |
| 313 | 1131 | 35,9 | 1,6700 | 223,5 | 10,08 |
| 293 | 572,6 | 21,25 | 1,6140 | 424,0 | 9,905 |

Der Ausdruck

$$C = v_1 \, . \, v_2 \, \vartheta^{3/2} \, . \, \frac{d\,p_s}{d\,\vartheta}$$

ergiebt sich also thatsächlich als constant und zwar ist, wie man aus der Tab. V ersieht, die Berechnung ausgedehnt bis zu den niedrigsten Temperaturen, für welche Beobachtungen vorliegen.

Die Zahlen schwanken um etwa 7 Proc., das ist nicht wohl anders zu erwarten, wenn man bedenkt, dass vier experimentelle Grössen multiplicativ in $C$ zusammentreten; die Zahlen verraten weiter einen gewissen systematischen Gang derart, dass sie von der kritischen Temperatur anfangend erst etwas zunehmen, dann wieder abnehmen und verraten dadurch, dass die empirische Regel der Temperaturabhängigkeit noch nicht exact richtig getroffen ist. Da aber der Gang nur gering ist, darf man wohl das Mittel nehmen und findet aus den Sättigungsdaten für Isopentan berechnet:

$$C = v_1 \, . \, v_2 \, \vartheta^{3/2} \, \frac{d\,p_s}{d\,\vartheta} = 10{,}42 \, . \, 10^7 \ \mathrm{g/cm^4} \, . \, {}^0\mathrm{C.}^{1/2}.$$

Dieselbe Grösse soll auch nach den vorausgegangenen Isothermenberechnungen, also nach den Beobachtungen über ungesättigten Dampf sein:

$$C = 2{,}116 \, v_\varkappa \, . \, R \, \vartheta_\varkappa^{3/2} = 9{,}016 \, R \, \vartheta_\varkappa^{3/2} = 10{,}49 \, . \, 10^7 \ \mathrm{g/cm^4} \, {}^0\mathrm{C.}^{1/2}.$$

Also ergiebt sich auch vollständig exacte quantitative Uebereinstimmung im Zahlenwert der Constante.

Da hiernach die beiden für

$$\int_v^{v_\alpha} P \, . \, d\,v$$

aus den Isothermen bei nicht zu kleinem $v$ gefolgerten empirischen Regeln eine man darf wohl sagen exacte quantitative Berechnung der Verdampfungswärme ergeben, so darf man wohl schliessen, dass sie auch auf die kleinsten Flüssigkeitsvolumina ausgedehnt werden können und damit ist wenigstens theoretisch die Möglichkeit gegeben, den Verlauf der $b$-Function auch für die kleinsten Volumina zu berechnen und auch die Möglichkeit, die Curve der Drucke $p$ durch die labilen Zustände zwischen den Sättigungspunkten hindurch zu verfolgen.

10. Die praktische Ausführung stösst allerdings auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Denn setzt man in

$$J.r = \int_1^2 P.dv = R\vartheta.\int_1^2 \frac{dv}{v-b}$$

für $P$ nach der erweiterten Zustandsgleichung von **Boltzmann** eine Gleichung von der Form:

$$P = \frac{R\vartheta}{v}\left(1 + \frac{b_c}{v} + \alpha_1\left(\frac{b_c}{v}\right)^2 + \alpha_2\left(\frac{b_c}{v}\right)^3 + \ldots\right)$$

an, und sucht die Coefficienten $\alpha_1\,\alpha_2\ldots$ empirisch aus den Daten der Verdampfungswärme zu bestimmen, so treten in der durch die Integration entstehenden Reihe stets Glieder von $b_c/v_1$ und $b_c/v_2$ und deren höhere Potenzen auf. Für den flüssigen Zustand ist aber, sofern man nicht in unmittelbarster Nähe des kritischen Zustandes bleibt, $b_c/v_1$ beträchtlich grösser als 1; daher convergirt die Reihe, welche man für die Verdampfungswärme erhält, nicht schnell genug, um eine praktische Verwendung zuzulassen.

Ich habe daher wiederum nach einem geschlossenen Ausdruck für $P$ gesucht und habe den schon benutzten

$$P = R\vartheta\cdot\frac{v}{(v - {}^1/_2\,b_c)^2} \quad \text{oder} \quad b = b_c - \tfrac{1}{4}\frac{b_c^2}{v}$$

angenommen. Hierzu lag um so mehr Veranlassung vor, als dann

$$J.r = R\vartheta\cdot\left[\ln\frac{v_2-\beta}{v_1-\beta} + \frac{\beta}{v_1-\beta} - \frac{\beta}{v_2-\beta}\right], \quad \beta = \frac{b_c}{2}$$

wird, und das ist dieselbe Gleichung, welche Hr. S. R. **Milner**[1]) aus rein kinetischen Betrachtungen abgeleitet hat. Es tritt hier wieder die vollkommene Parallele hervor zwischen den kinetischen Betrachtungen, von denen auch ich ausgegangen war, und den energetischen, die ich allein nur noch verfolgt habe.

Berechnet man für Isopentan diejenigen Werte von $\beta = (b_c/2)$, welche den Beobachtungen der Verdampfungswärme genügen, so ergiebt sich:

---

1) S. R. **Milner**, Phil. Mag. (5) **43.** p. 291—304. 1897. Hr. **Milner** wendet diese Gleichung auf die innere Verdampfungswärme an und setzt $\beta = b_c$.

Tabelle VI.

| $\vartheta$ | $\frac{Jr}{R\vartheta}$ | $\beta = \frac{b_c}{2}$ |
|---|---|---|
| 460,8 | — | — |
| 453 | 1,989 | 1,2295 |
| 443 | 2,834 | 1,262 |
| 433 | 3,471 | 1,270 |
| 423 | 4,013 | 1,274 |
| 413 | 4,491 | 1,272 |
| 403 | 4,970 | 1,274 |
| 393 | 5,452 | 1,274 |
| 383 | 5,846 | 1,268 |
| 373 | 6,327 | 1,265 |
| 353 | 7,220 | 1,258 |

Die sich ergebenden Werte für $\beta$, also auch für $b_c = 2\beta$ sind fast constant, indessen muss man beachten, dass für die Berechnung von $Jr$ stets $v - b$ in Betracht kommt; wenn nun auch $b$ nur um 1—2 Proc. schwankt, so macht das auf $v - b$ doch erheblich viel mehr aus, weil $v - b$ klein gegen $b$ ist. Daher habe ich für die folgende Berechnung stets die Einzelwerte festgehalten, diese Berechnung als eine mehr schematische aber nur an einigen Isothermen durchgeführt.

Nach den empirischen Regeln soll nun stets nach Gleichung (10)

$$\ln \frac{v_a - \beta}{v - \beta} + \frac{\beta}{v - \beta} - \frac{\beta}{v_a - \beta} = \frac{C_\vartheta}{v} \tag{10}$$

sein, denn aus der Differenz dieses Ausdruckes für die Sättigungsvolumina $v_1$ und $v_2$ entsteht ja die Gleichung der Verdampfungswärme.

Die Werte von $v$, bei denen $v_a$ ein Maximum bez. Minimum, also

$$p = \frac{R\vartheta}{v_a - b_a}, \qquad b_a = b_c - \tfrac{1}{4}\frac{b_c^2}{v_a}$$

ein Minimum bez. Maximum hat, sind demnach analog Gleichung (11a) gegeben durch:

$$\frac{C_\vartheta}{v^2} = \frac{1}{v - \beta} + \frac{\beta}{(v - \beta)^2}, \tag{11a}$$

oder durch

$$v^3 - C_\vartheta v^2 + 2\beta C_\vartheta v - C_\vartheta \beta^2 = 0.$$

Man erhält also drei Werte $v_{m_1}$, $v_{m_2}$, $v_{m_3}$, für welche $p$ ein Maximum bez. Minimum hat, von diesen liegen zwei zwischen den Sättigungsvolumina $v_1$ und $v_2$, während eins bei einem Volumen liegt, welches überhaupt nicht vorkommt; dieses dritte Maximum hat also keine physikalische Bedeutung.

Sind die Werte $v_m$ berechnet, so kann man nach Gleichung (10) die correspondirenden Werte von $v_a$ berechnen, und da $b_a$ nach der Festsetzung von

$$b_a = b_c - \frac{1}{4}\frac{b_c^2}{v_a}$$

gegeben ist, auch $p = (R\vartheta / v_a - b_a)$ berechnen. In ähnlicher Weise kann man dann auch das dritte Volumen $v_3$ berechnen, in dem der Druck gleich dem Sättigungsdruck wird.

In der folgenden Tab. VII ist diese Berechnung für einige Isothermen des Isopentans durchgeführt mit den in Tab. V und VI angegebenen Werten der Constanten. Unter $v_1$, $v_2$, $v_3$ sind die Sättigungsvolumina und das dritte Volumen $v_3$ angegeben, bei welchem $p = p_s$ wird; $v_{m_1}$, $v_{m_2}$, $v_{m_3}$ sind die Volumina, bei denen ein Maximum oder Minimum von $p$ eintritt und $p_{m_2}$, $p_{m_3}$ sind die minimalen bez. die maximalen Werte von $p$, $p_s$ der Sättigungsdruck.

Tabelle VII.

| $\vartheta$ | $v_1$ cm³ | $v_2$ | $v_3$ | $v_{m_1}$ | $v_{m_2}$ | $v_{m_3}$ | $p_{m_2}$ mm Hg | $p_{m_3}$ mm Hg | $p_s$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 443 | 2,555 | 10,73 | 2,925 | 0,957 | 2,705 | 5,841 | 18950 | 21600 | 19094 |
| 423 | 2,2495 | 17,15 | 2,800 | 0,977 | 2,500 | 6,913 | 13220 | 18070 | 13804 |
| 403 | 2,072 | 26,10 | 2,800 | 0,981 | 2,3525 | 7,857 | 8880 | 15460 | 9707 |
| 473 | 1,8945 | 49,50 | 2,700 | 0,989 | 2,1685 | 9,311 | 4341 | 12320 | 5355 |

Verfolgt man den Druck bei irgend einer dieser Isothermen, etwa bei $\vartheta = 403$, so würde der Sättigungsdruck $p_s = 9707$ mm Hg beim Volumen $v_1 = 2{,}072$ cm³ erreicht sein, $p$ nimmt dann ab bis zum Minimum von $p = 8880$ bei $v = 2{,}3525$, erreicht dann wieder den Sättigungsdruck bei $v = v_3 = 2{,}8$ cm³, nimmt bei grösserem Volumen zu bis zum Maximum von 15460 mm bei $v = 7{,}857$ cm³ und erreicht dann wieder den Sättigungsdruck bei $v = v_2 = 26{,}10$ cm³.

Es ist auch ohne graphische Darstellung dieses Verlaufes erkennbar, dass der hier berechnete Verlauf der $p$-Curve nicht das Maxwell-Clausius'sche Theorem

$$\int_{v_1}^{v_2} p \, . \, dv = p(v_2 - v_1)$$

erfüllt, aber wenn man die Berechnung genauer verfolgt, erkennt man, dass eine geringe Ungenauigkeit des $b$ schon eine beträchtliche Verringerung des minimalen und maximalen Druckes nach sich zieht; dass also der hier sich zeigende Mangel auf die Unsicherheit der Kenntnis der $b$-Function zurückzuführen ist.

Immerhin darf man wohl die Annahme, dass $b$ nur Volumenfunction, nicht Temperaturfunction sei, und durch

$$b = b_c - \frac{1}{4} \frac{b_c^2}{v}$$

dargestellt werden kann, als eine ansehen, welche auch im flüssigen Zustand sehr nahe den Verlauf der $b$-Function darstellt, denn sie giebt den Verlauf von $p$, den wir in den nicht beobachtbaren Zuständen zwischen den Sättigungspunkten erwarten müssen.

Ich habe diese Berechnung noch aus einem anderen Grunde durchgeführt. Wie schon bemerkt, ist die Regel der Temperaturabhängigkeit der Constante $C_\vartheta$ eine empirische, nicht exact zutreffende. Ich hielt es für möglich, dass man aus der Gleichung

$$\text{(11a)} \qquad \frac{C_\vartheta}{v^2} = \frac{1}{v - \beta} + \frac{\beta}{(v - \beta)^2},$$

welche die Lage der maximalen und minimalen Drucke bestimmt, eine bessere Aussage für die Temperaturabhängigkeit von $C_\vartheta$ herleiten könne. Das ist mir infolge der Unsicherheit der $b$-Function nicht gelungen; ich habe mich daher mit der erreichten Annäherung bescheiden müssen.

11. Es bleibt noch der Nachweis zu erbringen übrig, dass die an Isopentan durchgeführte Berechnung auch auf andere Stoffe angewendet werden kann, dass also die beiden empirischen Regeln allgemeine Gültigkeit haben. Dieser Nachweis wird am einfachsten durch die Anwendung der Regeln

auf die Sättigungszustände erbracht. Es fragt sich also, ob die Gleichung (13)

$$(13) \qquad v_1 \,.\, v_2 \,.\, \vartheta^{3/2} \,.\, \frac{d\,p_s}{d\,\vartheta} = a\,v_\varkappa \,.\, R\,\vartheta_\varkappa^{3/2} = C$$

für alle Stoffe besteht.

Zum Beweise stelle ich in den folgenden Tab. VIII u. IX die Berechnung dieser Grösse zunächst für Benzol nach den Beobachtungen von S. Young[1]) und für Aether nach Ramsay und Young[2]) zusammen in ähnlicher Weise, wie es in Tab. V für Isopentan geschah.

Tabelle VIII.

Benzol. $M$ = 77,84 im Sättigungszustand.

| $\vartheta$ | $p_s$ mm Hg | $\frac{d\,p_s}{d\,\vartheta}$ mm Hg | $v_1$ cm³ | $v_2$ cm³ | $C = v_1 \,.\, v_2 \,.\, \vartheta^{3/2} \,.\, \frac{d\,p_s}{d\,\vartheta}$ [g/cm⁴ . (° C.)$^{1/2}$] |
|---|---|---|---|---|---|
| 561,5 | 36395 | — | 3,291 | 3,291 | — |
| 553 | 32782 | 420 | 2,2154 | 6,024 | 9,901 . 10⁷ |
| 543 | 28852 | 373 | 2,0068 | 7,772 | 10,02 |
| 533 | 25329 | 333 | 1,8770 | 9,635 | 10,07 |
| 523 | 22182 | 299 | 1,7827 | 11,68 | 10,13 |
| 513 | 19352 | 268 | 1,7091 | 14,01 | 10,14 |
| 503 | 16825 | 241,5 | 1,6487 | 16,72 | 10,21 |
| 493 | 14521 | 218,5 | 1,5986 | 19,93 | 10,37 |
| 483 | 12453 | 193,5 | 1,5546 | 23,76 | 10,32 |
| 473 | 10650 | 170,0 | 1,5139 | 28,19 | 10,14 |
| 463 | 9045 | 151,7 | 1,4798 | 33,59 | 10,21 |
| 453 | 7617 | 133,0 | 1,4480 | 40,20 | 10,16 |
| 443 | 6384 | 115,9 | 1,4198 | 47,91 | 9,999 |
| 433 | 5300 | 102,5 | 1,3918 | 57,67 | 10,07 |
| 423 | 4335 | 89,0 | 1,3680 | 69,61 | 10,03 |
| 413 | 3520 | 76,0 | 1,3440 | 85,16 | 9,92 |
| 403 | 2825 | 64,6 | 1,3214 | 105,1 | 9,87 |
| 393 | 2238 | 53,9 | 1,3000 | 131,0 | 9,720 |
| 383 | 1748 | 44,7 | 1,2806 | 165,7 | 9,670 |
| 373 | 1344 | 36,6 | 1,2615 | 213,2 | 9,652 |
| 363 | 1016 | 30,5 | 1,2436 | 280,0 | 9,999 |
| 353 | 755 | 24,5 | 1,2278 | 367,4 | 9,970 |

1) S. Young, Journ. chem. soc. London **55**. p. 486—521. **1889**; **59**. p. 125—139. 1891.

2) W. Ramsay u. S. Young, Philosoph. Transact. London **178**. p. 57—93. 1887.

Tabelle IX.

Aether. $M = 73,84$ im Sättigungszustand.

| $\vartheta$ | $p_s$ mm Hg | $\frac{d p_s}{d \vartheta}$ mm Hg | $v_1$ cm³ | $v_2$ cm³ | $C = v_1 . v_2 . \vartheta^{3/2} . \frac{d p_s}{d \vartheta}$ [g/cm⁴ . (°C.)^{1/2}] |
|---|---|---|---|---|---|
| 467,4 | 27060 | — | 3,810 | 3,810 | — |
| 466 | 26800 | 472 | 3,030 | 4,970 | 9,722 . 10⁷ |
| 465 | 26381 | 446 | 2,900 | 5,476 | 9,658 |
| 463 | 25518 | 407 | 2,730 | 6,172 | 9,290 |
| 458 | 23632 | 363 | 2,489 | 7,579 | 9,160 |
| 453 | 21800 | 336,4 | 2,343 | 8,815 | 9,108 |
| 443 | 18671 | 300,4 | 2,147 | 11,45 | 9,360 |
| 433 | 15778 | 266,7 | 2,021 | 14,47 | 9,555 |
| 423 | 13262 | 234,9 | 1,931 | 18,01 | 9,664 |
| 413 | 11051 | 205,8 | 1,857 | 22,28 | 9,718 |
| 403 | 9155 | 178,6 | 1,792 | 27,49 | 9,678 |
| 393 | 7513 | 154,0 | 1,785 | 34,09 | 9,642 |
| 383 | 6082 | 131,5 | 1,684 | 42,57 | 9,606 |
| 373 | 4855 | 110,5 | 1,638 | 53,55 | 9,490 |
| 363 | 3831 | 93,01 | 1,600 | 67,70 | 9,252 |
| 353 | 2974 | 77,00 | 1,562 | 86,60 | 9,392 |
| 343 | 2304 | 62,84 | 1,531 | 112,1 | 9,314 |
| 333 | 1734 | 50,62 | 1,502 | 147,7 | 9,206 |
| 323 | 1276 | 40,10 | 1,479 | 196,9 | 9,218 |
| 313 | 921 | 31,16 | 1,450 | 268,0 | 9,120 |
| 273 | 184,9 | 8,84 | 1,358 | 1209 | 8,900 |

Bei Benzol ist die Constanz von $C$ völlig befriedigend; bei Aether tritt eine Unregelmässigkeit in unmittelbarster Nähe des kritischen Punktes auf, welche wohl auf die Unsicherheit von $d p_s / d \vartheta$ zurückzuführen ist. Eine ähnliche Unsicherheit zeigt sich auch bei Isopentan in unmittelbarster Nähe der kritischen Temperatur. Die Zahlen für Aether zeigen bei den niedrigsten Temperaturen eine, wenn auch kleine, so doch regelmässige Abnahme des $C$.

Um noch an anderen möglichst differenten Stoffen dieselbe Gesetzmässigkeit zu erproben, berechne ich in derselben Art schweflige Säure nach Cailletet und Mathias [1]) und Kohlensäure:

1) L. Cailletet u. E. Mathias, Journ. de phys. (2) **6.** p. 414 bis 426. 1887.

## Tabelle X.

Schweflige Säure $SO_2$. $M = 63{,}90$ im Sättigungszustand.

| $\vartheta$ | $p_s$ Atm. | $\frac{d p_s}{d \vartheta}$ Atm. | $v_1$ cm³ | $v_2$ cm³ | $C = v_1 \cdot v_2 \cdot \vartheta^{3/2} \cdot \frac{d p}{d \vartheta}$ [g/cm⁴ . (° C.)$^{1/2}$] |
|---|---|---|---|---|---|
| 429 | 78,9 | 1,28 | 1,923 | 1,923 | 4,346 . 10⁷ |
| 423 | 71,45 | 1,205 | 1,318 | 3,234 | 4,616 |
| 418 | 65,6 | 1,145 | 1,214 | 3,847 | 4,721 |
| 413 | 60,0 | 1,06 | 1,142 | 4,545 | 4,770 |
| 403 | 50,0 | 0,922 | 1,045 | 6,212 | 5,005 |
| 393 | 41,56 | 0,802 | 0,9815 | 8,034 | 5,090 |
| 383 | 33,95 | 0,687 | 0,935 | 10,02 | 4,985 |
| 373 | 27,82 | 0,574 | 0,8982 | 13,19 | 5,180 |
| 363 | 22,47 | 0,487 | 0,8656 | 16,34 | 4,914 |
| 353 | 18,09 | 0,419 | 0,8382 | 20,62 | 4,962 |
| 343 | 14,09 | 0,370 | 0,8150 | 25,71 | 5,090 |
| 333 | 10,69 | 0,295 | 0,7940 | 32,25 | 4,741 |
| 323 | 8,19 | 0,227 | 0,7740 | 40,81 | 4,300 |
| 313 | 6,15 | 0,184 | 0,7564 | 55,86 | 4,434 |
| 303 | 4,52 | 0,145 | 0,7406 | 74,63 | 4,350 |
| 298 | 3,24 | 0,112 | 0,7250 | 103,1 | 4,337 |
| 283 | 2,26 | 0,0855 | 0,7110 | 144,9 | 4,334 |

## Tabelle XI.

Kohlensäure $CO_2$. $M = 43{,}9$ im Sättigungszustand.

| $\vartheta$ | $p_s$ Atm. | $\frac{d p_s}{d \vartheta}$ Atm. | $v_1$ cm³ | $v_2$ cm³ | $C = v_1 \cdot v_2 \cdot \vartheta^{3/2} \cdot \frac{d}{d}$ [g/cm⁴ . (° C.)$^{1/2}$] |
|---|---|---|---|---|---|
| 304,35 | 72,9 | 1,71 | 2,155 | 2,155 | 4,355 . 10⁷ |
| 303 | 70,7 | 1,60 | 1,672 | 2,994 | 4,363 |
| 298 | 63,3 | 1,45 | 1,422 | 4,167 | 4,565 |
| 293 | 56,3 | 1,30 | 1,308 | 5,262 | 4,638 |
| 288 | 50,0 | 1,20 | 1,228 | 6,329 | 4,904 |
| 283 | 44,2 | 1,10 | 1,168 | 7,518 | 4,750 |
| 273 | 34,3 | 0,90 | 1,095 | 10,42 | 4,781 |
| 263 | 26,76 | 0,771 | 1,042 | 13,70 | 4,847 |
| 253 | 19,93 | 0,602 | 1,000 | 18,87 | 4,721 |
| 248 | 17,12 | 0,542 | 0,9835 | 23,10 | 4,977 |

Auch bei diesen Stoffen zeigt sich $C$ nahezu constant, allerdings nicht so genau wie bei den ersten Stoffen, aus verschiedenen Ursachen; bei $SO_2$ sind eine ganze Reihe der Druckangaben durch Interpolation gewonnen, dass damit der Differentialquotient unsicher wird, ist wohl selbstverständlich. Bei $CO_2$ sind bei Temperaturen über 0° C. die Beobachtungen von Amagat verwendet, bei Temperaturen unter 0° C. die Beobachtungen von Cailletet und Mathias für die Volumina und für die Drucke unter 0° die Regnault'schen Beobachtungen. Hier sind also die zur Berechnung nötigen Daten aus verschiedenen Beobachtungen zusammengesucht und das bringt ja naturgemäss immer grössere Unsicherheit mit sich.

Da sich somit $C$ innerhalb enger Grenzen constant ergiebt bei so verschiedenartigen Stoffen, bei denen die kritischen Temperaturen ganz verschieden liegen, die moleculare Zusammensetzung eine ganz verschiedene ist, so darf man wohl schliesssen, dass das entwickelte Rechnungsverfahren allgemein gültig ist und dass die mehrfach ausgesprochene Vermutung, dass moleculare Vorgänge, wie Dissociation oder Polymerisationen, die genauere Berechnung der Isothermen verhindern, nicht allgemein zutrifft.

Wenn nun auch im ganzen die Constanz von $C$ auf wenige Procente als erwiesen angesehen werden darf, so zeigen sich doch systematische Abweichungen bei Temperaturen, welche sehr weit unter der kritischen liegen, und vielleicht auch wie schon bemerkt, in unmittelbarster Nähe des kritischen Punktes. Die letzteren sind allerdings nicht sicher genug zu verfolgen, auf sie soll also nicht noch eingegangen werden. Die ersteren sind aber zweifellos, können sich aber nur zeigen bei solchen Stoffen, deren kritische Temperatur sehr hoch liegt. Bei Wasser liegt diese sehr hoch, nach Batelli bei $t = 364{,}3^0$ C. oder $\vartheta = 637{,}3$; wir kennen die Daten für die Sättigungszustände nach Ramsay und Young[1]) bez. Regnault bis $\vartheta = 543$ und mit diesen Daten ergiebt sich folgende Tabelle:

1) W. Ramsay u. S. Young, Phil. Trans. London 183. p. 107 bis 130. 1892.

Tabelle XII.

Wasser im Sättigungszustand. $\vartheta_\varkappa = 637,8$.

| $\vartheta$ | $\frac{d p_s}{d \vartheta}$ mm Hg | $v_1$ cm³ | $v_2$ cm³ | $C = v_1 . v_2 . \vartheta^{3/2} . \frac{d p_s}{d \vartheta}$ [g/cm⁴ . (° C.)$^{1/2}$] |
|---|---|---|---|---|
| 543 | 634,0 | 1,3000 | 36,70 | 5,200 . 10⁸ |
| 533 | 568,3 | 1,2750 | 42,40 | 5,140 |
| 523 | 502,0 | 1,2516 | 50,30 | 5,141 |
| 513 | 440,0 | 1,2319 | 60,65 | 5,195 |
| 503 | 378,5 | 1,2122 | 73,00 | 5,135 |
| 493 | 329,4 | 1,1915 | 87,70 | 5,121 |
| 483 | 284,4 | 1,1734 | 105,2 | 5,069 |
| 473 | 243,4 | 1,1567 | 127,3 | 4,998 |
| 463 | 206,5 | 1,1412 | 155,3 | 4,958 |
| 453 | 173,4 | 1,1260 | 191,7 | 4,905 |
| 443 | 144,1 | 1,1124 | 239,2 | 4,862 |
| 433 | 118,5 | 1,0996 | 301,8 | 4,819 |
| 423 | 96,17 | 1,0880 | 385,8 | 4,775 |
| 413 | 77,06 | 1,0791 | 500,1 | 4,749 |
| 403 | 60,90 | 1,0678 | 657,2 | 4,701 |
| 393 | 47,35 | 1,0594 | 878,5 | 4,670 |
| 383 | 36,27 | 1,0510 | 1192 | 4,628 |
| 373 | 27,14 | 1,0432 | 1658 | 4,596 |
| 353 | 14,39 | 1,0289 | 3379 | 4,512 |
| 333 | 6,924 | 1,017 | 7653 | 4,452 |
| 313 | 2,935 | 1,0077 | 19644 | 4,376 |
| 293 | 1,060 | 1,0017 | 58720 | 4,253 |
| 273 | 0,330 | 1,0001 | 210000 | 4,254 |

Nach dieser Tabelle zeigt der Factor $C$ auch beim Wasser in dem Temperaturgebiet 543—493 eine merkliche Constanz und wir werden wohl nach den an den anderen Substanzen gemachten Erfahrungen schliessen dürfen, dass er auch bei höheren Temperaturen sich als constant ergeben würde. Bei niedrigeren Temperaturen ist aber unverkennbar eine Abnahme vorhanden.

12. Wenn ich zum Schluss die Berechnungen dieser Arbeit kurz zusammenfasse, so geschieht es nicht allein, um den innegehaltenen Gedankengang frei von Einzelheiten klar hervortreten zu lassen, sondern auch um auf diejenigen Punkte auf-

merksam zu machen, an denen rein theoretische Ueberlegungen nun einsetzen müssen, um den gefundenen empirischen Gesetzmässigkeiten eine sichere physikalische Deutung zu geben.

In der Zustandsgleichung von van der Waals

$$p + \pi = \frac{R\vartheta}{v - b}$$

wird (Abschnitt 2) die Summe des thatsächlich beobachteten Druckes $p$ und des unbekannten Cohäsionsdruckes $\pi$ als *eine* Unbekannte $P$ betrachtet; man kann $P$ als den Druck einer cohäsionsfreien Substanz mit räumlich ausgedehnten Molecülen bezeichnen. Es wird dann nach den Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie die Arbeit berechnet, welche eine solche Substanz zu leisten im stande ist, wenn sie sich vom Volumen $v$ der cohärirenden Substanz bis zum Volumen $v_a$ der nicht cohärenten Substanz beim Druck $p$ isotherm ausdehnt. Diese Arbeit giebt dann stets ein Mittel, den Gesamtdruck $P$ in seine Componenten $p$ und $\pi$ zu zerlegen, denn stets ist bei constantem $b$

$$A = \int_v^{v_a} P\,d\,v = R\,\vartheta \,.\ln\frac{P}{p},$$

also

$$p = P e^{-\frac{A}{R\vartheta}} = \frac{R\vartheta}{v - b}\, e^{-\frac{A}{R\vartheta}};$$

bei inconstantem $b$

$$A = \int_v^{v_a} P\,d\,v = R\,\vartheta\,.\ln\frac{P}{p} + \int_b^{b_a} P\,.\,d\,b,$$

also

$$d = P\,.\,e^{-\left[\frac{A}{R\vartheta} - \frac{1}{R\vartheta}\int_b^{b_a} P\,d\,b\right]} = \frac{R\vartheta}{v - b}\, e^{-\left[\frac{A}{R\vartheta} - \frac{1}{R\vartheta}\int_b^{b_a} P\,d\,b\right]}.$$

Gelingt es also über diese Arbeit eine Aussage zu machen, so ist ein neues principium divisionis gewonnen, ein Mittel, ohne die bekannte Hypothese von van der Waals $P$ in seine Bestandteile zu trennen.

Alle weiteren Berechnungen drehen sich also um die Frage, ob für $A$ solche Aussagen gewonnen werden können. Die erste rohe Annäherungsrechnung im Abschnitt 3 führt zu der Annahme, dass diese Arbeit bei constanter Temperatur umgekehrt proportional dem Volumen der cohärirenden Substanz beim Drucke $p$ sei. Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch den im Abschnitt 4 erbrachten Nachweis, dass ihre Einführung dem Ausdruck für $p$ die mathematischen Eigenschaften giebt, welche nötig sind, um die Mannigfaltigkeit der oberen, kritischen und unteren Isothermen darzustellen. Man ist hier also auf einen Ausdruck für $p$ gestossen, der ganz anders beschaffen als der van der Waals'sche, doch dieselben Eigenschaften hat, wie dieser bisher einzige, welcher eine Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes ergiebt. Die in Abschnitt 5 angeschlossenen numerischen Berechnungen an Isopentan zeigen, dass schon unter der Annahme $b = \text{const.}$ ein Anschluss an die thatsächlichen Beobachtungen auf wenige Procente erreicht ist. Sie zeigen weiter auch den Weg zur weiteren Vervollkommnung der Berechnung, der in der Annahme $b = f(v)$ dargestellt ist.

Damit tritt nun allerdings eine Unsicherheit auf, die ganz zu überwinden überhaupt nicht möglich zu sein scheint, denn es muss, um das Problem überhaupt mathematisch behandelbar zu machen, eine bestimmte Annahme über diese Function gemacht werden. Eine solche wird in Uebereinstimmung mit den theoretischen Ueberlegungen gemacht und die dieser Annahme entsprechende Constantenbestimmung im Abschnitt 6 ausgeführt. Die sich anschliessende numerische Berechnung im Abschnitt 7 zeigt, dass thatsächlich die Annahme, die isotherme Arbeit $A$ sei der Dichte proportional, sich in allen Isothermen des Isopentans im Dampfzustande bewahrheitet. Weiter ergeben die Berechnungen im Abschnitt 8 auch eine Abhängigkeit dieser Arbeit von der Temperatur so, dass der Dampfzustand als beschrieben erachtet werden kann durch die Gleichung

$$A = \int_v^{v_a} P \,.\, d v = R\,\vartheta_\varkappa\, a^{\frac{v_\varkappa}{v}} \cdot \frac{\vartheta_\varkappa^{1/2}}{\vartheta^{1/2}},$$

rin $a$ ein Factor ist, welcher für jede Substanz aus dem ischen Zustande zu ermitteln ist, und der vermutlich bei n normal sich verhaltenden Substanzen nahezu 2 ist.

Die Anwendung der gewonnenen empirischen Regeln auf Verdampfungswärme des Isopentans zeigt dann im Abnitt 9, dass diese Regeln auch auf den flüssigen Zustand gedehnt werden können und zu einer quantitativ exacten rechnung der Verdampfungswärme führen. Der im Abnitt 10 ausgeführte Versuch, den Verlauf der $b$-Function kleine Volumina aus der Verdampfungswärme genauer zu echnen, missglückt und ich fürchte, dass der überhaupt usführbar ist. Denn für die Berechnung von $A$ ist stets Grösse des Covolumens $(v - b)$ entscheidend; dieses begt aber im flüssigen Zustande nur einen geringen Bruchder beiden Grössen, aus deren Differenz es zu berechnen Die Berechnungen im Abschnitt 10 zeigen aber auch, s die erreichte Annäherung in der Darstellung der $b$-Function e sehr hohe ist. Endlich ergiebt die Ausdehnung der Behnungen auf andere Substanzen im Abschnitt 11, dass das geschlagene Rechnungsverfahren allgemein gültig ist und auf Substanzen vermutlich übertragen werden darf.

Von den empirischen Regeln scheint diejenige, welche die eit $A$ der Dichte proportional setzt, streng gültig zu sein. mal verleiht diese Annahme dem Ausdruck für $p$ die Eigenaften der Continuität, zweitens berechnet man mit ihr die rdampfungswärmen fast exact genau. Dagegen ist die zweite gel, die der Temperaturabhängigkeit, sicherlich nicht streng reffend; das zeigt sich an der Berechnung der Sättigungstände des Wassers. Ich habe vergeblich gesucht eine andere ssage an ihre Stelle zu setzen, eine Aussage darüber, dass l wie die im kritischen Punkte zusammenfallenden Maxima l Minima des Druckes bei niederen Temperaturen ausanderrücken, schien mir dazu geeignet. Diese Bemühungen ten keinen Erfolg; ebensowenig vermochte ich mit der nahme von Reinganum, dass die $b$-Function auch Temeraturfunction sei, einen Erfolg erzielen.

Auf dem hier eingehaltenen Wege scheint ein Fortschritt ht mehr erreicht werden zu können; denn die eingeschlagene rechnungsmethode teilt mit allen energetischen Betrachtungen

den Nachteil, dass sie über den mechanischen Vorgang keine Aussage macht, und erst die Erforschung dieses wird, glaube ich, eine Deutung der zweiten Regel geben können. Man wird dabei wohl immer wieder auf ein bestimmtes Bild von dem kinetischen Vorgang zurückgreifen müssen, etwa in der Art, wie das im Abschnitt 1 angenommene, von welchem die ganze Untersuchung ihren Ausgang nahm.

Hannover, Kgl. techn. Hochschule.

(Eingegangen 25. Februar 1900.)

## 3. *Beiträge zur Theorie der elektrischen Strömung in Gasen*[1]; von J. Stark.

I.

1. *Form und Abhängigkeit der Strömung.* — In den gewöhnlichen Leitern, Metallen und Elektrolyten, ist die mittlere freie Weglänge der elektrischen Teilchen, Ionen, klein. Ist in ihnen eine elektrische Strömung, Gegenbewegung positiver und negativer Ionen, vorhanden, so wandern diese im allgemeinen mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch den Querschnitt; wir können indes den positiven und den negativen Ionen je eine gemeinsame mittlere Geschwindigkeit zueignen und diese proportional der Kraft setzen, die in dem betreffenden Querschnitt wirkt.

Es sei nur eine Art positiver und eine Art negativer Ionen vorhanden. Es sei $J_g$ die Gesamtstromdichte, $J_p$ bez. $J_n$ die Dichte des Stromes der positiven bez. negativen Ionen, $n_p$ bez. $n_n$ ihre Zahl in der Volumeneinheit (Ionisation), $v_p$ bez. $v_n$ ihre absolute Beweglichkeit (Geschwindigkeit unter der Kraft Eins), $X_p$ bez. $X_n$ die auf sie wirkende Kraft, $e$ ihre Ladung. Dann gilt:

$$J_g = J_p + J_n,$$
$$J_p = n_p \,.\, e \,.\, v_p \,.\, X_p,$$
$$J_n = n_n \,.\, e \,.\, v_n \,.\, X_n.$$

Dies ist das Charakteristicum des *Ohm'schen oder Leitungsstromes* und der allgemeinste Sinn des Ohm'schen Gesetzes, dass die Geschwindigkeit der wandernden Ionen und damit die Stärke ihres Stromes proportional der örtlichen Kraft gesetzt wird.

In Gasen, besonders in verdünnten, ist die mittlere freie Weglänge der Ionen relativ gross. In ihnen hängt aus diesem Grunde die Stärke der Strömung im allgemeinen nicht allein

---

1) Vorläufige Mitteilungen über diesen Gegenstand: Physik. Zeitschr. **1.** p. 430, 439. 1900; **2.** p. 4, 132, 150, 236. 1901. Vgl. Ann. d. Phys. **2.** p. 62. 1900; **3.** p. 492. 1900; **4.** p. 402. 1901.

ab von dem Zustande des Gases und der Grösse der Kraft in dem einzelnen Querschnitte, sondern auch von der Strömung in den vorausgehenden Querschnitten.

Die Strömung in Gasen lässt sich in folgender Weise auffassen. Durch einen bestimmten Querschnitt wandern Ionen mit einer mittleren Geschwindigkeit, welche sie erst in unmittelbarer Nähe des Querschnittes annehmen und welche proportional der Kraft in dem Querschnitte gesetzt werden kann. Ausserdem schiessen durch ihn Ionen, welche in vorausgehenden Querschnitten eine grosse Geschwindigkeit angenommen haben und auf grössere Strecken beibehalten; der Strom dieser Ionen ist analog dem Rowland'schen mechanischen Convectionsstrome; er sei *elektrischer Convectionsstrom* genannt.

Der stationäre elektrische Strom in einem Gase lässt sich demgemäss aus einem Leitungs- ($J_{lg}$) und einem Convectionsstrome ($J_{kg}$) zusammensetzen[1]):

$$J_p = J_{lp} + J_{kp} = n_p \,.\, e \,.\, v_p \,.\, X_p + J_{kp},$$

$$J_n = J_{ln} + J_{kn} = n_n \,.\, e \,.\, v_n \,.\, X_n + J_{kn}.$$

Dementsprechend lässt sich zwischen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen im Leitungsstrome und Convectionsgeschwindigkeiten im Convectionsstrome unterscheiden. Diese sind grösser als jene.

Es ist fraglich, ob vorstehende Darstellungsweise der elektrischen Strömung in Gasen praktisch ist. Ein anderer Weg, sie analytisch einzukleiden, ist folgender. Man setzt die Stromstärke gleich einer Function der Kraft, aber nicht mehr allein der örtlichen Kraft, sondern auch ihrer Werte in den vorausgehenden Querschnitten; man führt also ein Integral der Kraft ein.

Nach dieser wie nach der obigen Darstellung *ist in Gasen die Stromstärke im allgemeinen nicht mehr proportional der örtlichen Kraft; in ihnen gilt* demgemäss *das Ohm'sche Gesetz nicht mehr.*

Die zweite Darstellungsweise ist analytisch schwierig; solange sie nicht in endgültiger Form vorliegt, sei an der ersten

1) Gleichung für $J_g$ vgl. unten p. 104.

estgehalten; diese besitzt zudem den Vorzug grösserer Bestimmtheit und Anschaulichkeit.

Noch in einer anderen Beziehung unterscheiden sich die Gase von den gewöhnlichen Leitern (Ann. d. Phys. **4.** p. 402. 1901). Es kann in ihnen, wie in diesen, unabhängig von einer elektromotorischen Kraft Ionisation vorhanden sein (unselbständige Strömung), sie kann aber auch erst durch bewegte Ionen und die Feldstärke herbeigeführt werden müssen (selbständige Strömung). Im zweiten Falle ist *die Zahl der freien Ionen* in der Volumeneinheit ($n_p$ bez. $n_n$, Ionisation) *abhängig von der Stromdichte* bez. der Zahl und Geschwindigkeit der Ionen, während in den gewöhnlichen Leitern bei constanter Temperatur der für die Strömung in Betracht kommende Zustand von der Stromdichte nicht geändert wird. Auch ist in Gasen *die Ionisation abhängig von der Begrenzung der Strombahn;* die gesamte Leitfähigkeit $\lambda = (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n) \cdot e$ berechnet sich bei gleicher Stromdichte in der ungeschichteten positiven Lichtsäule für weite Röhren grösser als für enge (Ann. d. Phys. **4.** p. 220. 1901). Die *räumliche Variation der Ionisation,* die sich besonders auffallend in der weiter unten behandelten *Schichtung* kundgiebt, ist ebenfalls charakteristisch für durchströmte Gase.

Erinnert sei endlich noch daran, dass *in unmittelbarer Nähe der Elektroden* infolge der Fortführung freier Ionen durch die Strömung *die Ionisation* beträchtlich *erniedrigt wird.* Besonders an der Kathode ist dies der Fall, weil in Gasen, vor allem in verdünnten, die Geschwindigkeit der negativen Ionen grösser ist als diejenige der positiven.

2. *Geltbereich des Ohm'schen und allgemeinen Strömungsgesetzes für Gase. — Das Ohm'sche Gesetz gilt für Gase in denjenigen Teilen der Strombahn, in welchen auf längere Strecken die Ionisation und damit die Kraft constant ist.* So gilt es für die ungeschichtete positive Lichtsäule. Und gerade dieser Umstand kann dazu benutzt werden, um aus dem Gefälle der Spannung und aus der Stromdichte die gesamte Leitfähigkeit

$$\lambda = (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n) \cdot e = n \cdot (v_p + v_n) \cdot e$$

zu berechnen (Ann. d. Phys. **4.** p. 215. 1901).

Dass bei hohen Verdünnungen an der Kathode das Ohm'sche Gesetz nicht mehr zutrifft, braucht nicht näher

auseinandergesetzt zu werden; ein Kathodenstrahlbüschel stellt einen elektrischen Convectionsstrom dar, der auch in einem sehr schwachen Felde relativ stark sein kann.

Die Frage ist, wo die Grenze zwischen dem Ohm'schen und dem allgemeineren Strömungsgesetze liegt. Diese Grenze ist natürlich nicht scharf, da beide Gesetze allmählich einander ablösen müssen; für einen Teil einer Strömung kann zudem unter Umständen das erste, für den übrigen Teil das zweite Gesetz anzuwenden sein.

E. Marx[1]) hat den Halleffect in Flammengasen untersucht. Das Vorzeichen desselben war nicht immer das gleiche. Aus ihm sollte sich ergeben und ergab sich im allgemeinen eine grössere Geschwindigkeit der negativen Ionen. War indes an der Anode das Spannungsgefälle gross und räumlich stark variabel, so ergab sich in deren Nähe die Geschwindigkeit der positiven Ionen grösser. In diesem Falle treten nämlich Convectionsgeschwindigkeiten der positiven Ionen auf, die grösser sind als die Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Ionen in dem betreffenden Querschnitte.

Nach diesem Resultat gilt in leitenden Gasen schon bei Atmosphärendruck das Ohm'sche Gesetz an den Stellen der Strombahn nicht mehr, wo die Kraft und der Zustand des Gases räumlich variabel sind. Um bestimmt zu sein, können wir für das erste folgende Festsetzung treffen. *In einem Teile der Strombahn in Gasen gilt bei räumlich variabler Kraft für die Strömung der negativen bez. positiven Ionen das Ohm'sche Gesetz nicht mehr, wenn der Teil kürzer ist als die mittlere freie Weglänge der Ionen für ihre grösste Geschwindigkeit in einem Querschnitt des Teiles.* Das allgemeinere Strömungsgesetz muss also überall da berücksichtigt werden, wo auf kurzen Strecken der Zustand des Gases und die Kraft räumlich variiren, oder grosse Geschwindigkeiten hinter einem Querschnitte grosser Kraft auftreten. So in der Nähe der Kathode auch bei höherem Drucke, an einer Verengerung der Strombahn, in der geschichteten positiven Lichtsäule.

3. *Kraft- und Stromlinien.* — In den gewöhnlichen Leitern fallen die Kraft- mit den Stromlinien zusammen. In durchströmten Gasen ist dies nicht mehr allgemein der Fall.

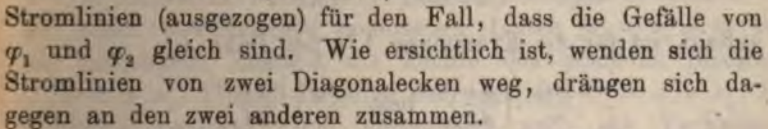
1) E. Marx, Ann. d. Phys. 2. p. 796, 798. 1900.

*In der ungeschichteten positiven Lichtsäule fallen bei Drucken über 1 mm die Kraft- mit den Stromlinien zusammen.* Dies geht aus der Thatsache hervor, dass die positive Lichtsäule einer Krümmung der Entladebahn folgt. Auch folgender Versuch, den ich vor längerer Zeit anstellte, zeigt dies.

Zwei gewöhnliche (ebene) Leiter sollen die Form von langen Rechtecken haben; sie sollen sich senkrecht durchschneiden, sodass sie die Balken eines Kreuzes bilden. An den Enden eines jeden Leiters soll eine elektromotorische Kraft wirken. Jede derselben bringt dann in dem gemeinsamen Stück, dem Kreuzkopf, für sich eine Verteilung der Spannung (des Potentiales) $\varphi_1$ bez. $\varphi_2$ hervor. Die resultirende Spannungsverteilung in dem Kreuzkopf wird gegeben durch die Gleichungen:

$$\Delta(\varphi_1 + \varphi_2) = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial(\varphi_1 + \varphi_2)}{\partial n} = 0$$

($n$ innere Normale an der Begrenzung). Die nebenstehende Figur zeigt die Form der Niveau- (gestrichelt) bez.



Stromlinien (ausgezogen) für den Fall, dass die Gefälle von $\varphi_1$ und $\varphi_2$ gleich sind. Wie ersichtlich ist, wenden sich die Stromlinien von zwei Diagonalecken weg, drängen sich dagegen an den zwei anderen zusammen.

Dies gilt für die gewöhnlichen Leiter. Bei Gasen kann man für den betrachteten Fall nicht von theoretischen Betrachtungen ausgehen, man hat vielmehr zuerst die Erfahrung sprechen zu lassen.

An eine Röhre wurden zu ihr in senkrechter, zu einander in axialer Stellung zwei mit ihr nahezu gleich weite Röhrenstücke angesetzt, sodass man ein Kreuz von zwei Röhren erhielt. Die vier Enden der 20—25 cm langen Röhren waren mit 2 cm langen Stiftelektroden aus Aluminium versehen. Jede Röhre wurde durch eine Accumulatorenbatterie von 1000 Zellen, einen Widerstand und ein Telephon geschlossen. Der Druck war nicht kleiner als 1 mm.

Wird der gemeinsame Teil zweier solcher Röhren von der ungeschichteten positiven Lichtsäule nur eines Stromes durchflossen, so zeigt er sich gleichmässig mit Licht erfüllt. Fliessen beide

Ströme gleichzeitig, mit ihren positiven Teilen sich kreuzend, so bleibt die Mitte des Kreuzkopfes so gut wie dunkel, ebenso auch zwei Diagonalecken; dagegen tritt an den beiden anderen Ecken positives Licht auf; dessen Stärke nimmt von der Mitte des Kreuzkopfes gegen die Glaswand zu und ist unmittelbar an dieser am grössten. *Die Verteilung des positiven Lichtes lässt also hier unserem Auge die oben theoretisch für gewöhnliche Leiter geforderte Verteilung und Form der Stromlinien unmittelbar erkennen.*

*Bei grossen Geschwindigkeiten der Ionen*, also bei hoher Verdünnung oder in der Nähe einer Stelle grosser Kraft, *fallen gekrümmte Kraftlinien mit den Stromlinien nicht mehr zusammen.*

Es ist bekannt, dass Kathodenstrahlen einer Krümmung der Strombahn nicht folgen. Dringt in dem oben beschriebenen Versuche negatives Glimmlicht des einen Stromes in den Kreuzkopf ein, so hat es fast unveränderte Form und Lage, mag der andere Strom vorhanden sein oder nicht.

Die *Centrifugalkraft*, die *an einem Ion* mit der Masse $m_p$ bez. $m_n$, der Ladung $e$ und der Geschwindigkeit

$$\left(\frac{d s}{d t}\right)_p \quad \text{bez.} \quad \left(\frac{d s}{d t}\right)_n$$

auftritt, ist für die Krümmung $1/r$ der Bahn $s$:

$$\frac{m_p}{r_p} \cdot \left(\frac{d s}{d t}\right)_p^2 \quad \text{bez.} \quad \frac{m_n}{r_n} \cdot \left(\frac{d s}{d t}\right)_n^2 .$$

Im stationären Zustand muss dieser Centrifugalkraft das Gleichgewicht gehalten werden durch die zur Strombahn senkrecht wirkende Componente der Kraft $K$ des Feldes. Es muss also sein:

$$\frac{m_p}{r_p} \cdot \left(\frac{d s}{d t}\right)_p^2 = e . K . \sin (s_p, K) \quad \text{bez.} \quad \frac{m_n}{r_n} \cdot \left(\frac{d s}{d t}\right)_n^2 = e . K . \sin (s_n, K).$$

Bei dem reinen Leitungsstrom ist die Stellung der Niveauflächen der Spannung in einer gekrümmten Strombahn, gleichmässige Verteilung der Leitfähigkeit vorausgesetzt, unabhängig von der Grösse der Leitfähigkeit und der Stromrichtung. Bei den grossen Geschwindigkeiten der Ionen in Gasen gilt dies nicht mehr. Vor bez. nach dem Querschnitt, welcher den kleinsten Krümmungsradius enthält, tritt am äusseren Rand der Strombahn infolge der Centrifugalkraft eine kleine Ladung auf und, sind die lebendigen Kräfte der positiven und negativen

Ionen verschieden, so muss bei Umkehrung der Stromrichtung die Stellung der Niveauflächen sich etwas ändern.

E. Goldstein[1]) hat bei hoher Verdünnung folgendes beobachtet. Ist in einer engen Entladeröhre der Teil, welcher die positive Lichtsäule enthält, gekrümmt, so tritt an der nach der Anode zu gelegenen Partie der nach innen gekrümmten Glaswand eine schwache Fluorescenz auf. Diese wird nach dem Vorausgehenden dadurch verursacht, dass die schnell dahinschiessenden negativen Ionen von der Centrifugalkraft aus der Richtung der Kraftlinien heraus gegen die Glaswand geschleudert werden.

Bemerkt sei noch folgendes. In den gewöhnlichen Leitern laufen an der nichtleitenden Begrenzung die Stromlinien entlang. In Gasen können die Stromlinien, welche dem Convectionsstrom entsprechen, unter einem von Null verschiedenen Winkel auf die Begrenzung treffen.

In den gewöhnlichen Leitern schneiden sich die Stromlinien nicht. In verdünnten Gasen können sich die Linien des Leitungsstromes mit denjenigen des Convectionsstromes kreuzen.

4. *Räumliche Variation des positiven und negativen Stromes.* — In einem gewöhnlichen homogenen Leiter ($n_p = n_n = n$) ist im stationären Zustand die Dichte des positiven Stromes ($J_p = n . e . v_p . X$) und diejenige des negativen ($J_n = n . e . v_n . X$) räumlich constant, und demgemäss auch ihr Verhältnis $J_p / J_n = v_p / v_n$.

In einem durchströmten Gas ist dies im allgemeinen nicht mehr der Fall. In ihm ist $J_p = n_p . e . v_p . X_p + J_{kp}$ bez. $J_n = n_n . e . v_n . X_n + J_{kn}$. In diesen zwei Gleichungen können $v_p$ und $v_n$ mit Annäherung als räumlich constant betrachtet werden; dagegen sind $n_p . X_p$ bez. $n_n . X_n$ und $J_{kp}$ bez. $J_{kn}$ im allgemeinen eine Function der Coordinate und demgemäss auch $J_p$ und $J_n$. *In stationär durchströmten Gasen* ist darum wohl

$$\frac{\partial J_g}{\partial x} = \frac{\partial J_p}{\partial x} + \frac{\partial J_n}{\partial x} = 0;$$

dagegen *brauchen* $\partial J_p / \partial x$ *und* $\partial J_n / \partial x$ *für sich nicht Null zu sein.* $J_p$ und $J_n$ können zwischen der Anode und Kathode mit einer gewissen Periodicität relative Maxima und Minima durchlaufen.

1) E. Goldstein, Wied. Ann. 12. p. 107. 1881.

$J_{kn}$ ist wegen der grossen Geschwindigkeit der negativen Ionen beträchtlich; die räumliche Variation von $J_n$ wird daher überwiegend bestimmt von $J_{kn}$. Dieses, der negative Convectionsstrom, ist in den Querschnitten am grössten, die auf ein Kraftmaximum folgen, also bei räumlich periodischem Wechsel der Kraft zwischen einem Maximum und Minimum derselben. Nun liegen, wie unten auseinandergesetzt wird, die Kraftminima in den leuchtenden, die Kraftmaxima in den dunklen Räumen. $\partial J_n / \partial x$ und $\partial J_p / \partial x$ haben darum, absolut genommen, ihre grössten Werte in den dunklen und leuchtenden Räumen; besonders in diesen sind sie gross, da, von der Kathode aus gerechnet, hier unmittelbar auf ein Maximum ein Minimum der Kraft folgt.

Die räumliche Variation der Stärken des positiven und negativen Stromes wurde bereits in einer früheren Arbeit besprochen (Ann. d. Phys. **3**. p. 510. 1900), aber in nicht erschöpfender Weise allein auf die räumliche Variation von $n_p$ und $n_n$ zurückgeführt. Unberührt hiervon bleiben die dortigen Ausführungen über die *elektrische Concentrationsänderung infolge der räumlichen Variation von $J_p$ und $J_n$.* Es sei hier darum nur darauf verwiesen und kurz erinnert, dass durch diese Variation den leuchtenden Räumen positive und negative Ionen von der Strömung zugeführt, den dunklen dagegen entführt werden.

## II.

1. *Die Kraft der Strömung in Gasen.* — Die Geschwindigkeiten der Ionen und somit die Stromdichte in einem gewöhnlichen Leiter ist proportional der Kraft $X$. Diese setzen wir (Antrieb der Ionen durch magnetische Kräfte ausgeschlossen) gleich dem Gefälle der Spannung $(-\partial V_a / \partial x)$ für den Fall, dass der Leiter homogen ist. Das Gefälle lässt sich elektrometrisch bestimmen oder aus der Strömungsgleichung berechnen:

$$J_g = \lambda X = -\lambda \frac{\partial V_a}{\partial x}.$$

*Wenn der Leiter nicht homogen ist,* sondern einen räumlich variablen Zustand besitzt, *so treten in ihm im allgemeinen innere elektromotorische Kräfte auf, die keine Spannung (Potential) besitzen. Die Kraft $(X = J_g / \lambda)$ darf dann nicht mehr dem elektro-*

*etrisch bestimmten Gesamtgefälle* ($-\partial V_g / \partial x$) *gleichgesetzt werden.* u diesem ist vielmehr, um die gesamte Kraft zu erhalten (vgl. . 103), mit Rücksicht auf die inneren elektromotorischen Kräfte n entsprechender Betrag $E_i = (\partial V_{io} / \partial x)$ hinzuzufügen. Es t dann zu setzen

$$J_g = \lambda X = -\lambda \left( \frac{\partial V_g}{\partial x} - \frac{\partial V_{io}}{\partial x} \right).$$

In vielen neueren Arbeiten über die elektrische Strömung ı Gasen wird die Stromstärke innerhalb des Gases proportional em elektrometrisch bestimmten Gesamtgefälle gesetzt. Hierıit macht man zwei Annahmen.

Einmal nimmt man an, dass der elektrische Strom in Gasen ein reiner Ohm'scher Leitungsstrom sei. Dass dies icht allgemein zutrifft, wurde bereits dargelegt. Zweitens lentificirt man die Kraft mit dem Gesamtgefälle der Spannung. [un wirkt auch *in den Gasen* wie in den gewöhnlichen Leitern ine Kraft, welche dem Gefälle der Spannung entspricht. Aber s ist *nicht allgemein richtig, das Gesamtgefälle gleich der Kraft u setzen.*

Einmal ist zu beachten, dass der Zustand eines durchtrömten Gases, vor allem seine Ionisation, im allgemeinen äumlich variabel ist. Da also ein durchströmtes Gas keinen omogenen Leiter darstellt, so ist zu erwarten, dass infolge er Inhomogenität räumliche innere elektromotorische Kräfte uftreten, dass. also

$$X = -\left( \frac{\partial V_g}{\partial x} - \frac{\partial V_{io}}{\partial x} \right)$$

esetzt werden muss.

Sodann ergiebt eine Untersuchung der Leitfähigkeit mittels er Methode der Querströme (Ann. d. Phys. **3**. p. 506. 1900), dass ıne in den leuchtenden Räumen grösser ist als in den beachbarten dunklen. Setzt man darum [$\lambda = e.(n_p.v_p + n_n.v_n)$; $_{kg}$ gesamter Convectionsstrom] mit erster Annäherung

$$J_g = \lambda X + J_{kg}, \quad \text{oder} \quad X = \frac{J_g - J_{kg}}{\lambda}$$

nd beachtet, dass $J_{kg}$ an den Stellen kleiner Kraft grösser ıt als an Stellen grosser Kraft, so ergiebt sich, dass in den ıuchtenden Räumen die Kraft kleiner ist als in den benacharten dunklen. Nun aber hat in diesen das elektrometrisch

bestimmte Gesamtgefälle der Spannung im allgemeinen relative Minima, in jenen relative Maxima. ***Es treten** also **in dem durchströmten Gas in inhomogenen Teilen räumliche innere elektromotorische Kräfte auf.***

Dass in einem durchströmten Gas in den dunklen Räumen die Kraft in der That im allgemeinen grösser ist als in den benachbarten leuchtenden, geht auch aus folgender von E. Goldstein[1]) gemachten Beobachtung hervor.

Erfolgt die Bewegung der negativen Ionen senkrecht zur Richtung eines homogenen Magnetfeldes, so krümmen sich ihre Bahnen in den Gebieten, wo die sie treibende (elektrische) Kraft klein ist, nahe zu Kreisen, indem sie nach den magnetisch wenig verschiebbaren Ausgangspunkten der Bewegung, den Stellen grosser Kraft, zurücklaufen. Nun hat E. Goldstein an den positiven Schichten bei äquatorialer Stellung des Magneten beobachtet, dass sie sich von ihren der Anode zugewandten Enden her aufrollen, indem sie kreisförmig nach ihrem scharfen Ende gegen den vorausgehenden dunklen Raum zurücklaufen. Hier muss also die Kraft gross sein, in der leuchtenden Schicht kleiner.

2. $(\partial^2 V_g / \partial x^2) = - 4 \pi \varrho$ *in Gasen?* — Hat man ein elektrostatisches Feld in reinem Aether, ist die Spannung (Potential) $V$ nur in der Richtung $x$ variabel, constant in den Richtungen $y$ und $z$ und bezeichnet $\varrho$ die wahre räumliche Dichte, so gilt

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = - 4 \pi \varrho .$$

Liegt das Feld in einem Medium mit der Dielektricitätsconstante $\varkappa$, so gilt

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varkappa \frac{\partial V}{\partial x} \right) = - 4 \pi \varrho .$$

Ist $\varkappa$ räumlich constant, so gilt

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = - \frac{4 \pi \varrho}{\varkappa} = - 4 \pi \varrho' .$$

Die Grösse $\varrho' = (\varrho / \varkappa)$ heisst die freie Dichte.

---

1) E. Goldstein, Wied. Ann. 11. p. 850. 1880.

Ist $\varkappa$ in der Richtung $x$ räumlich stetig variabel, so gilt

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -4\pi\left[\frac{\varrho}{\varkappa} + \frac{1}{4\pi\varkappa}\cdot\frac{\partial\varkappa}{\partial x}\cdot\frac{\partial V}{\partial x}\right].$$

Man darf hier die Grösse

$$-\frac{1}{4\pi}\cdot\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$$

nicht mehr als die freie Dichte bezeichnen, sondern hat zu sagen, dass in einem Medeium mit räumlich variabler Dielektricitätsconstante (Richtung $x$) die freie Dichte um die Grösse

$$\frac{1}{4\pi\varkappa}\cdot\frac{\partial\varkappa}{\partial x}\cdot\frac{\partial V}{\partial x}$$

vermehrt erscheint.

Die Gleichung

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 V_g}{\partial x^2} = -4\pi\varrho',$$

die für ein elektrostatisches Feld entwickelt wurde, ist in zahlreichen Arbeiten, ohne nähere Begründung, auf stationär durchströmte Körper, insbesondere auf durchströmte Gase, zur Berechnung einer inneren freien Dichte angewendet werden. Dies ist zum mindesten bedenklich.

Die schwierige Frage, ob in einem stationär durchströmten Körper überhaupt räumliche innere Ladungen auftreten können, ist noch nicht allgemein in positivem Sinne beantwortet. Aber die Berechtigung einer Annahme innerer Ladungen zugestanden, es lässt sich doch zeigen, dass es nach den neuesten Untersuchungen über den Zustand durchströmter Gase nicht viel Sinn mehr hat die Grösse

$$-\frac{1}{4\pi}\cdot\frac{\partial^2 V_g}{\partial x^2}$$

ohne jede Modification als die freie innere Dichte des durchströmten Gases zu bezeichnen.

Es sei nicht näher davon die Rede, dass in einem durchdurchströmten Gase im allgemeinen die Dielectricitätsconstante räumlich variabel sein wird, über die Dielektricitätsconstante durchströmter Gase ist nämlich noch nichts sicheres bekannt. Doch kann man nicht über folgenden Einwand hinweggehen.

Ein Elektrolyt (Querschnitt Eins) besitze eine räumlich variable Concentration und darum auch räumlich variable Leitfähigkeit; die Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen seien durchweg gleich; innere elektromotorische Kräfte

sollen nicht auftreten. Ist er stationär von dem Strom $J$ durchflossen, so gilt

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda \frac{\partial V_g}{\partial x}\right) = 0,$$

oder

$$\frac{\partial^2 V_g}{\partial x^2} = -\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial x} \cdot \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{J}{\lambda^2} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial x}.$$

Wollen wir hier die Grösse

$$\frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial x} \cdot \frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{1}{4\pi} \cdot \frac{J}{\lambda^2} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial x}$$

als freie innere Dichte bezeichnen?

Die Untersuchung durchströmter Gase mittels der Methode der Querströme ergiebt, dass in ihnen die Leitfähigkeit räumlich beträchtlich variiren kann. Dieser Umstand muss sich in dem Abfall der Spannung geltend machen und man wird nicht annehmen dürfen, dass sein Einfluss vernachlässigt werden kann.

3. *Die elektromotorischen Kräfte.* — Eine elektromotorische Kraft ist die Ursache einer elektrischen Strömung; dies ist die vorsichtigste, freilich auch unbestimmteste Definition der elektromotorischen Kraft. Bestimmte und anschauliche Vorstellungen über sie lässt die Ionenhypothese zu. Die elektromotorische Kraft ist nach dieser als eine Kraft aufzufassen, welche den positiven und negativen Ionen Geschwindigkeiten erteilt und dadurch eine elektrische Strömung verursacht. Unter gleichen Umständen kann sie den positiven und den negativen Ionen entgegengesetzt gerichtete, oder gleich gerichtete, dann aber verschieden grosse Geschwindigkeiten erteilen. Es ist zwischen verschiedenen Arten elektromotorischer Kraft zu unterscheiden.

Die einfachste Art elektromotorischer Kraft ist das Gefälle der elektrischen Spannung ($\partial V / \partial x$) in einem Leiter. Dieses kann verursacht werden erstens durch eine ausserhalb des betrachteten Leiterelementes gelegene elektrische Ladung (*äusseres Spannungsgefälle* $\partial V_a / \partial x$), zweitens durch eine innerhalb liegende Ladung (*inneres Spannungsgefälle* $\partial V_i / \partial x$). Ist beides gleichzeitig der Fall, so ist das der Messung zugängliche *Gesamtgefälle*

$$\frac{\partial V_g}{\partial x} = \frac{\partial V_a}{\partial x} + \frac{\partial V_i}{\partial x}.$$

Eine weitere elektromotorische Kraft liefern *magnetische Kräfte*. Bewegen sich positive und negative Ionen relativ zu Punkten constanter magnetischer Feldstärke, so erfahren sie von dieser einen Antrieb. Sind $A$, $B$, $C$ die Componenten der Feldstärke,

$$\left(\frac{d x}{d t}\right)_p \text{ bez. } \left(\frac{d x}{d t}\right)_n$$

die Geschwindigkeiten der relativen Bewegung der Ionen, so ist die an der Einheit der positiven bez. negativen Ladung wirkende Kraft

$$\left[B\left(\frac{d z}{d t}\right)_p - C\left(\frac{d y}{d t}\right)_p\right] \text{ bez. } -\left[B\left(\frac{d z}{d t}\right)_n - C\left(\frac{d y}{d t}\right)_n\right].$$

Eine elektromotorische Kraft kann ferner in folgender Weise entstehen. Jedes Ion, mag es frei oder in einem neutralen Teilchen gebunden sein, ist mit einem elektrischen Feld umgeben. Ist das umgebende Medium ringsum gleichartig, so vermag es weder eine Orientirung, noch eine fortschreitende Bewegung des Ions hervorzubringen; ist es dagegen räumlich variabel, so werden dadurch die einzelnen Ionenfelder beeinflusst, sie erfahren in der Richtung der grössten Variation einen Antrieb. Ich nannte diesen *Feldtrieb* $F_p$ bez. $F_n$ für die Einheit der Ladung; dessen Wert hängt ab von der Grösse der räumlichen Variation und der speciellen Natur der Ionen und des Mediums. Für die gebundenen Ionen bewirkt der Feldtrieb eine Orientirung des neutralen Teilchens, also eine Polarisation und damit ein Spannungsgefälle $(\partial V_i / \partial x)$, die freien Ionen dagegen setzt er in fortschreitende Bewegung. $F_p$ bez. $F_n$ besitzt die Dimension von $\partial V / \partial x$.

Endlich ist als elektromotorische Kraft das Gefälle der *Partialdrucke* der Ionen zu betrachten. Mit Bezug auf durchströmte Gase sei hierüber folgendes ausgeführt. Nach der Deutung, die ich den Versuchen mit Querströmen gebe, ist die Ionisation ($n_p$ bez. $n_n$) in durchströmten Gasen in den leuchtenden Räumen grösser als in den benachbarten dunklen. Der Partialdruck der Ionen hängt ab von ihrer Zahl und ihrer absoluten Temperatur; setzen wir diese proportional ihrer kinetischen Energie, so haben wir folgendes zu beachten.

An den Ionen erzeugt die elektrische Stömung kinetische Energie; diese geben sie nach einiger Zeit an die neutralen

Teilchen der gesamten Gasmasse ab. Da diese Zeit in Gasen nicht wie in den gewöhnlichen Leitern sehr klein ist, so ist die absolute Temperatur der Ionen in durchströmten Gasen grösser als die mittlere Temperatur der neutralen Teilchen und auch grösser als diejenige der gesamten Gasmasse.

Ferner ist folgendes zu beachten. Bereits in einer früheren Arbeit (Ann. d. Phys. 4. p. 450. 1901) ist es als wahrscheinlich hingestellt worden, dass die kinetische Energie der negativen Ionen in Gasen unter gleichen Umständen grösser sein kann als diejenige der positiven. Aus diesem Grunde sind die mittleren Temperaturen ($T_p$ bez. $T_n$) der positiven und der negativen Ionen an demselben Ort im allgemeinen nicht einander gleich.

In den Partialdrucken ($D_p$ bez. $D_n$) können $n_p$ bez. $n_n$ und $T_p$ bez. $T_n$ räumlich variiren. Das Gefälle von $D_p$ wirkt auf die positiven Ionen als eine elektromotorische Kraft, indem es sie in seiner Richtung verschiebt; ihre Grösse für die Einheit der Ladung ist

$$- \frac{1}{n_p \cdot e} \cdot \frac{\partial D_p}{\partial x} \cdot$$

Das Gefälle des Partialdruckes der negativen Ionen liefert

$$- \frac{1}{n_n \cdot e} \cdot \frac{\partial D_n}{\partial x} \cdot$$

Die von magnetischen Kräften, von dem Feldtrieb und von den Partialdrucken verursachten *elektromotorischen Kräfte* seien *innere* genannt.

4. *Innere Ladungen und allgemeine Strömungsgleichung.* — Treten in einem Leiter *innere elektromotorische Kräfte* auf, so besteht ihre nächste Wirkung darin, dass sie die zuerst in gleicher Zahl vorhandenen positiven und negativen Ionen trennen und so *eine positive und eine negative Ladung erzeugen.* Diese Ladungen besitzen, wenn der Zustand des Leiters räumlich nicht unstetig variirt, eine räumliche Dichte. Die Anwesenheit der inneren Ladungen auf beiden Seiten der Ebene senkrecht zur Richtung der elektromotorischen Kraft bringt ein inneres Spannungsgefälle $\partial V_i / \partial x$ hervor; dieses wirkt entgegengesetzt zur inneren elektromotorischen Kraft auf die Ionen. Ueberall also, wo innere elektromotorische Kräfte auftreten, kommen innere Ladungen zu stande.

Wenden wir dieses Resultat an bei der Aufstellung der allgemeinen Gleichung für den reinen Leitungsstrom. Der Einfachheit halber sei zunächst angenommen, dass nur das Gefälle der Partialdrucke als innere elektromotorische Kraft wirkt.

$$J_p = - n_p . e . v_p . \left[\frac{\partial V_a}{\partial x} + \frac{\partial V_i}{\partial x} + \frac{1}{n_p . e} . \frac{\partial D_p}{\partial x}\right],$$

$$J_n = - n_n . e . v_n . \left[\frac{\partial V_a}{\partial x} + \frac{\partial V_i}{\partial x} - \frac{1}{n_n . e} . \frac{\partial D_n}{\partial x}\right],$$

$$J_g = - e . (n_p . v_p + n_n . v_n) . \left[\frac{\partial V_a}{\partial x} + \frac{\partial V_i}{\partial x}\right]$$
$$- v_p . \frac{\partial D_p}{\partial x} + v_n . \frac{\partial D_n}{\partial x} .$$

Ist $J_g = 0$, dann ist $(\partial V_a / \partial x) = 0$, ferner ist dann

$$- e . (n_p . v_p + n_n . v_n) \frac{\partial V_i}{\partial x} = v_p . \frac{\partial D_p}{\partial x} - v_n . \frac{\partial D_n}{\partial x} .$$

Es hält dann hinsichtlich der stromerzeugenden Wirkung die elektromotorische Kraft des inneren Spannungsgefälles auf Grund der inneren Ladung das Gleichgewicht den Gefällen der Partialdrucke. Spricht man von einer elektromotorischen Kraft der letzteren, so hat man als solche zu definiren die Grösse

$$E_d = - \frac{1}{e . (n_p . v_p + n_n . v_n)} . \left[v_p . \frac{\partial D_p}{\partial x} - v_n . \frac{\partial D_n}{\partial x}\right] .$$

Bezeichnet man das innere Gefälle für $J_g = 0$ mit $\partial V_{id} / \partial x$, so ist $E_d = (\partial V_{id} / \partial x)$. Bei Einführung dieser Bezeichnungen nimmt die allgemeine Gleichung der stationären Strömung folgende Formen an

$$J_g = - e . (n_p . v_p + n_n . v_n) \left[\frac{\partial V_a}{\partial x} + \frac{\partial V_i}{\partial x} - E_d\right],$$

$$J_g = - e . (n_p . v_p + n_n . v_n) \left[\frac{\partial V_a}{\partial x} + \frac{\partial V_i}{\partial x} - \frac{\partial V_{id}}{\partial x}\right],$$

$$J_g = - e . (n_p . v_p + n_n . v_n) \left[\frac{\partial V_g}{\partial x} - \frac{\partial V_{id}}{\partial x}\right].$$

Es erscheint hier der Wert der inneren elektromotorischen Kraft ausgedrückt durch ein Spannungsgefälle, ohne selbstverständlich ein solches zu sein. Messen können wir elektrometrisch an einem Leiter $\partial V_g / \partial x$, der directen Messung entzieht sich der Wert von $E_d = (\partial V_{id} / \partial x)$; dieser ist durch

indirecte Methoden für den Zustand des Leiters bei der Stromdichte $J_g$ zu ermitteln. Ist $E_d$ unabhängig von der Stromstärke, so lässt sich sein Wert dadurch ermitteln, dass man für $J_g = 0$ die Grösse $\partial V_i / \partial x$ bestimmt.

Als elektromotorische Kraft der Wirkung magnetischer Kräfte und des Feldtriebes lassen sich folgende Grössen definiren.

$$E_m = \frac{1}{n_p . v_p + n_n . v_n} \cdot \left[ n_p . v_p \left( B \left( \frac{d z}{d t} \right)_p - C \left( \frac{d y}{d t} \right)_p \right) \right.$$

$$\left. + n_n . v_n \left( B \left( \frac{d z}{d t} \right)_n - C \left( \frac{d y}{d t} \right)_n \right) \right] = \frac{\partial V_{im}}{\partial x},$$

$$E_f = \frac{1}{n_p . v_p + n_n . v_n} \cdot [n_p . v_p . F_p + n_n . v_n . F_n] = \frac{\partial V_{if}}{\partial x}.$$

Setzt man

$$\frac{\partial V_{id}}{\partial x} + \frac{\partial V_{im}}{\partial x} + \frac{\partial V_{if}}{\partial x} = \frac{\partial V_{io}}{\partial x} = E_i,$$

so erhält man für den allgemeinen Fall des stationären reinen Leitungsstromes:

$$J_g = - e . (n_p . v_p + n_n . v_n) \left[ \frac{\partial V_g}{\partial x} - E_i \right]$$

$$= - e . (n_p . v_p + n_n . v_n) \left[ \frac{\partial V_g}{\partial x} - \frac{\partial V_{io}}{\partial x} \right].$$

Die vorstehende Gleichung lässt sich durch Einführung des elektrischen Convectionsstromes für die Strömung in Gasen erweitern. Man erhält:

$$J_g = - e . (n_p . v_p + n_n . v_n) \left[ \frac{\partial V_g}{\partial x} - \frac{\partial V_{io}}{\partial x} \right] + J_{kg}.$$

Zu bemerken ist noch folgendes. Die in durchströmten Gasen auftretenden inneren elektromotorischen Kräfte rühren in der Regel nur vom Gefälle der Partialdrucke her. In den leuchtenden Räumen ist einmal die Ionisation ($n_p$ bez. $n_n$) grösser als in den benachbarten dunklen, sodann wegen des Gangunterschiedes zwischen Kraft und Joule'scher Wärme (vgl. unten) ebenfalls die Temperatur ($T_p$ bez. $T_n$). Von der Mitte eines leuchtenden Raumes weg nehmen daher nach beiden Seiten gegen die benachbarten dunklen Räume die Partialdrucke

$D_p$ und $D_n$ ab. Darum wirkt eine innere elektromotorische Kraft $E_d = (\partial V_{id} / \partial x)$ sowohl auf der Kathoden- wie auf der Anodenseite des leuchtenden Raumes; hier bringt sie ein inneres Spannungsgefälle $\partial V_i / \partial x$ von entgegengesetztem, dort ein solches von gleichem Vorzeichen wie $\partial V_a / \partial x$ hervor.

$$\frac{\partial V_g}{\partial x} = \frac{\partial V_a}{\partial x} + \frac{\partial V_i}{\partial x}$$

hat darum in dem nach der Kathode zu gelegenen Ende einer Schicht (leuchtender Raum) ein relatives Maximum, in dem Ende nach der Anode zu (dunkler Raum) ein relatives Minimum.

Das Vorhandensein von $\partial V_i / \partial x$ dieses Ursprunges ist mit einer inneren räumlichen Ladung verbunden. Solche Ladungen mit einem entsprechenden inneren Spannungsgefälle können in durchströmten Gasen auch noch auf folgende Weise zu stande kommen. Haben Ionen eines Vorzeichens an einer Stelle grosser Kraft eine grosse Geschwindigkeit angenommen und behalten sie beim Uebergang in eine Partie kleiner Kraft bei, verlieren sie aber hier allmählich durch Zusammenstösse, so sammeln sie sich an und ergeben eine innere Ladung, wenn nicht an derselben Stelle Ionen entgegengesetzten Vorzeichens infolge des gleichen Vorganges in gleicher Zahl sich ansammeln (Physik. Zeitschr. **2**. p. 133. 1900). Innere Ladungen kommen auf diese Weise immer dann zu stande, wenn bei räumlicher Variation der Kraft die mittlere freie Weglänge der Ionen grösser ist als die Strecke, innerhalb welcher die Kraft als räumlich constant betrachtet werden kann.

5. *Energieumsatz in durchströmten Gasen.* — Wer annimmt, dass die elektrische Strömung in Gasen dem Ohm'schen Gesetz folgt, und die Kraft gleich dem Gesamtgefälle der Spannung setzt, für den ist der Energieumsatz einfach; wie in den gewöhnlichen Leitern ist die elektrische Arbeit zwischen zwei Querschnitten gleich dem Product aus der Spannungsdifferenz und der Stromstärke, sie erscheint als Joule'sche Wärme zwischen den zwei Querschnitten.

In Wirklichkeit ist der Energieumsatz in Gasen verwickelter. Einmal wird auch, wie in den gewöhnlichen Leitern, elektrische Arbeit in kinetische Energie der Ionen und schliesslich in Joule'sche Wärme der ganzen Gasmasse ver-

wandelt. Die zwischen den Querschnitten $x_1$ und $x_2$ erzeugte kinetische Energie ist gleich

$$\int_{x_1}^{x_2} (J_p \cdot X_p + J_n \cdot X_n)\, d\, x\,.$$

Neu indes und der Strömung in Gasen eigentümlich ist, dass diese kinetische Energie nicht allgemein an den Stellen in Erscheinung tritt, wo sie von der Kraft erzeugt wurde. Infolge der relativ grossen freien mittleren Weglänge behalten nämlich die schnell bewegten Ionen ihre Geschwindigkeit auf längere Strecken bei, können mit dieser aus einem Gebiet grosser Kraft in ein Gebiet kleiner Kraft übertreten und dann hier durch Zusammenstoss ihre Energie abgeben. Dem elektrischen Convectionsstrom entspricht somit eine Fortführung kinetischer Energie. *Die relativen Maxima der kinetischen Ionenenergie und damit der Joule'schen Wärme sind gegen die relativen Kraftmaxima in der Bewegungsrichtung der Ionen verschoben.* Nur wo die Kraft räumlich constant ist, wie in der ungeschichteten positiven Lichtsäule, hat es den Anschein, als ob die elektrische Arbeit da, wo sie geleistet wurde, auch als Joule'sche Wärme zu Tage tritt.

Die Verwandlung elektrischer Arbeit in kinetische Ionenenergie ist nicht die einzige Art von Energieumsatz in durchströmten Gasen. In einer früheren Arbeit (Ann. d. Phys. 4. p. 402. 1901) wurde bereits die Ionisirung (Schaffung freier Ionen aus neutralen Teilchen) auf die gemeinsame Wirkung der Kraft des Feldes und des Stosses bewegter Ionen zurückgeführt. Es wird hierbei ein Betrag elektrischer Arbeit und kinetischer Ionenenergie in potentielle Energie der neu geschaffenen Ionen in Bezug aufeinander verwandelt. Nun findet neben der Ionisirung im allgemeinen gleichzeitig Molisirung (Wiedervereinigung freier Ionen zu neutralen Teilchen) statt; hierdurch kommt die potentielle Ionenenergie wieder als kinetische zum Vorschein. Wo Ionisirung und Molisirung sich gegenseitig das Gleichgewicht halten, wie in der ungeschichteten positiven Lichtsäule, da brauchen die beiden Vorgänge für die Berechnung des Energieumsatzes nicht berücksichtigt zu werden. Dies ist nicht mehr zulässig, wo die Kraft und die Ionisation räumlich variabel sind, so in der Nähe einer Kathode und in

der geschichteten positiven Lichtsäule. Hier kommen neben der Ionisirung und Molisirung noch die elektrische Concentrationsänderung und die Diffusion ins Spiel. Wie oben dargelegt wurde, vermehrt jene die Zahl der freien Ionen in den Gebieten relativer Kraftminima, also relativer Ionisationsmaxima, vermindert sie dagegen in den Gebieten relativer Kraftmaxima. Die Diffusion bringt, wie leicht zu sehen ist, die umgekehrte Wirkung hervor. Wir müssen indes, nach gewissen Erscheinungen zu schliessen, annehmen, dass die elektrische Concentrationsänderung die Diffusion überwiegt. Ist dies der Fall, dann übertrifft im stationären Zustand in den Gebieten der Kraftminima die Molisirung die Ionisirung und umgekehrt in den Kraftmaxima; *es kommt potentielle Energie, die in den Kraftmaxima geschaffen wurde, in den Gebieten der Kraftminima als kinetische Energie bei der Molisirung wieder zum Vorschein.*

Endlich hat ein eigenartiger *Energieumsatz* in den Partien statt, wo die Gefälle der Partialdrucke von Null verschieden sind oder mit anderen Worten, *wo innere elektromotorische Kräfte* wirken. Es ist Aufgabe der Thermodynamik, diesen Vorgang zu behandeln.

## III.

1. *Literatur über die Schichtung.* — Die theoretische Literatur über die elektrische Schichtung in Gasen ist sehr umfangreich; hier können nur die Anschauungen erwähnt werden, welche mit den hier entwickelten eine gewisse Aehnlichkeit besitzen.

E. Goldstein[1]) hat folgende Vermutung über die Schichtung ausgesprochen: „Das Kathodenlicht, jedes Büschel von secundärem negativen Licht, sowie jede einzelne Schicht des positiven Lichtes stellen jedes für sich einen besonderen Strom dar, der an dem der Kathode zugewandten Teil jedes Gebildes beginnt und am Ende der negativen Strahlen, bez. der Schichtkörper schliesst.“ — „Die der Entladung vorhergehende Spannung ist nicht in allen Querschnitten eines Entladungsgefässes gleich gross, auch bei geometrischer Congruenz der Querschnitte; innerhalb gewisser Strecken kann sie sogar Null sein.

1) E. Goldstein, Wied. Ann. 11. p. 847. 1880; 12. p. 266. 1881.

Die Spannung hat entweder einzige endliche oder maximale Werte an der Oberfläche der Metallpole und an denjenigen Stellen, welche als Uebergangsstellen der einzelnen positiven Schichten, bez. der secundären negativen Büschel erscheinen. Die Resultirende der Spannung ist an jedem Element der Kathode von ihm fort, an den übrigen Ausgangsstellen ebenfalls in jedem Punkte nach der von der Kathode abgewandten Seite gerichtet. Tritt durch die Spannung Ausgleichung ein, so entsteht infolge dessen in den Flächen endlicher oder maximaler Spannung eine Bewegung, welche sich nach der von der Kathode abgekehrten Seite jeder Ausgangsfläche fortpflanzt."

O. Lehmann[1]) hat über die Schichten folgende Ansicht: „Sie sind Stockungen im Entladungsvorgang, hervorgerufen durch Schwingungen in der Kathode, welche durch die plötzlich auftretende disruptive Entladung entstanden waren und sich infolge des fortgesetzten Energiezuflusses erhalten. Jede Stockung erzeugt eine negativ elektrische Luftschicht, an welche sich bei der darauffolgenden Büschellichtentladung eine positive anlagert."

Nach E. Goldstein und O. Lehmann ist die geschichtete elektrische Strömung unstetig.

J. J. Thomson[2]) sucht die Schichtung in folgender Weise zu erklären: „Die von der Kathode ausgehenden negativen Teilchen ionisiren das Gas in dem Gebiet des magnetischen Glimmens, indem sie hier eine grosse Anzahl von Ionen hervorbringen; dadurch wird diesem Gebiet grosse Leitfähigkeit verliehen, und die elektrische Kraft sinkt infolge dessen auf einen sehr kleinen Wert. Wollen wir nun verfolgen, was eintreten würde, wenn kein Ionisirungscentrum zwischen der negativen Glimmschicht und der Anode wäre. Die Strömung in diesem Teile würde vermittelt werden von den in der negativen Glimmschicht erzeugten Ionen; eine solche Verteilung der Ionen in der Röhre würde eine Zunahme der elektrischen Kraft nach der Anode zu zur Folge haben, und wenn diese Zunahme die kinetische Energie der Ionen nicht über den Wert steigern würde, bei welchem diese andere Ionen zu er-

1) O. Lehmann, Elektrische Lichterscheinungen, Halle 1898. p. 302.
2) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **50.** p. 282. 1900.

zeugen beginnen, so würde die elektrische Kraft ununterbrochen bis zur Anode zunehmen. Wenn jedoch die elektrische Kraft so weit wächst, dass die von dem Felde den Ionen erteilte Energie grösser ist als die für die Zerlegung der benachbarten Molecüle in andere Ionen notwendige Energie, dann werden in dem Gebiete, wo die elektrische Kraft jenen Wert erreicht, neue Ionen erzeugt werden. Dadurch wird die Leitfähigkeit des Gases zunehmen und darum die elektrische Kraft sinken, und dann wieder anfangen zu steigen, nachdem sie unter den Wert, bei dem Ionisation statt hat, gesunken ist. Wenn dies mehrere Mal vor Erreichung der Anode sich wiederholt, wird sich ein Steigen und Sinken der elektrischen Kraft ergeben, wie es in der geschichteten Entladung der Fall ist."

Bedenklich an dieser Ansicht J. J. Thomson's ist, dass er den Ort der Ionisirung mit dem Ort grosser Kraft zusammenfallen lässt. Dies kann wohl einen zeitlich periodischen Wechsel der Kraft zur Folge haben; räumlich dagegen würde durch dieses Zusammenfallen gerade ein Ausgleich localer Unterschiede im Zustand des Gases bewirkt werden.

2. *Stationärer Zustand der Schichtung.* — Die Schichtung besteht darin, dass der Zustand des durchströmten Gases und der elektrische Vorgang in ihm eine gewisse räumliche Periodicität besitzen. Was den ersteren betrifft, so ist zu erinnern, dass in den leuchtenden Räumen die Ionisation und die Temperatur grösser ist als in den benachbarten dunklen; ausserdem ist in jenen eine positive, in diesen eine negative innere Ladung vorhanden. Die räumliche Periodicität des elektrischen Vorganges tritt in der räumlichen Variation der Kraft zu Tage (sie ist in den dunklen Räumen grösser als in den leuchtenden), in derjenigen des Gesamtgefälles der Spannung, des magnetischen Verhaltens und der Lichtemission.

Die Frage ist nun, welche Factoren die räumliche Variation in der Schichtung aufrecht erhalten.

Soll die Strömung in der Schichtung zeitlich constant sein, so muss die Zahl der auf ihrer Bahn vorhandenen freien Ionen constant bleiben. Es müssen im ganzen beständig ebensoviel Ionen neu gebildet werden, als durch Molisirung verschwinden. Dies geschieht durch die ionisirende Wirkung der von der Feldstärke bewegten Ionen.

*Die räumliche Variation des Zustandes des Gases wird durch die elektrische Concentrationsänderung und den Gangunterschied von Kraft und Ionisirung* (Ann. d. Phys. **4**. p. 411. 1901) *aufrecht erhalten.* Durch jene werden ja aus den dunklen Räumen Ionen weg in die leuchtenden Räume geführt. Und diese bewirkt, dass an einer Stelle geringer Kraft die Ionisirung grösser ist als an der vorausgehenden Stelle grosser Kraft. Diese beiden Factoren wirken der Diffusion, welche die localen Unterschiede auszugleichen sucht, entgegen und erhalten ein relatives Maximum oder Minimum der Kraft (Minimum bez. Maximum der Ionisation) aufrecht, sowie es einmal gegeben ist.

Damit ist das Problem der Schichtung in Gasen darauf zurückgeführt, die Ursachen aufzusuchen, welche eine räumliche variable Ionisation bedingen im Vorgang des Zustandekommens der Entladung, also in der Zeit, in welcher die Stromstärke von dem Werte Null bis zu dem Werte im stationären Zustand ansteigt. Es ist zu erwarten, dass die gleichen Ursachen, welche den räumlich variablen Zustand stationär erhalten, auch in dem Zustandekommen der Schichtung wirksam sein werden.

3. *Zustandekommen der Schichtung.* — Nehmen wir an, zwischen zwei Elektroden in einem entsprechend verdünnten Gas werde auf irgend eine Weise eine elektrische Strömung eingeleitet, so findet nach kurzer Zeit folgendes statt. An der Kathode tritt infolge des Geschwindigkeitsunterschiedes der positiven und negativen Ionen eine Verringerung der Zahl der freien Ionen und damit Erhöhung der Kraft ein; die von ihr wegfliegenden negativen Teilchen nehmen eine grosse Geschwindigkeit an und behalten sie auf längere Strecken bei. In einigem Abstand von der Kathode bewirken sie vermöge ihrer grossen kinetischen Energie starke Ionisirung und damit Sinken der Kraft. Nach Ueberschreiten dieser Ionisationspartie (negative Glimmschicht) findet infolge Abnahme der Ionisation ein Steigen der Kraft statt und infolge Geschwindigkeitsverlustes durch Zusammenstösse eine Ansammlung negativer Ionen (dunkler Trennungsraum), diese Schicht negativer Ionen und erhöhter Kraft wirkt wie eine neue Kathode. Der Vorgang kann darum von neuem beginnen und sich bis zur Anode entsprechend oft wiederholen.

Sind dann einmal in der angegebenen Weise durch die elektrische Concentrationsänderung und den Gangunterschied zwischen Kraft und Ionisirung Maxima und Minima der Ionisation bez. der Kraft entstanden, so bilden sie sich unter der Wirkung dieser Factoren noch weiter aus, bis schliesslich bei genügender Spannungsdifferenz der Elektroden die elektrische Strömung und der Zustand des Gases stationär geworden ist.

In der vorstehenden Auffassung ist zur Erklärung des Zustandekommens der Schichtung lediglich die Bewegung der negativen Ionen herangezogen. In der That kann der Schichtungsvorgang durch die Bewegung der positiven Ionen nur modificirt, aber nicht wesentlich geändert werden. Gewisse Beobachtungen berechtigen nämlich zu der Annahme, dass die positiven Ionen unter gleichen Umständen eine bedeutend kleinere Geschwindigkeit und auch kinetische Energie annehmen als die negativen. Aus diesem Unterschied ist die Abhängigkeit der Schichtung von der Kathode und ihre Asymmetrie zu erklären.

4. *Länge der Schichten.* — Die Länge einer Schicht soll als der Abstand zweier aufeinanderfolgender scharfer Grenzen von Hell und Dunkel definirt sein. Es ist schwierig, die Schichtlänge analytisch als Function gewisser Variablen und Constanten darzustellen. Der Zweck der nachstehenden Auseinandersetzungen ist, bestimmte Gesichtspunkte zu gewinnen für die experimentelle Untersuchung der Abhängigkeit der Schichtlänge.

In einem dunklen Raume erlangen, wie bereits dargelegt wurde, die negativen Ionen eine grosse Geschwindigkeit, mit dieser schiessen sie in den folgenden leuchtenden Raum, hier werden sie durch Zusammenstösse zerstreut, indem sie ionisirend wirken. Je weiter sie vorwärtsschiessen, desto länger ist das leuchtende Gebiet grosser Ionisation, desto weiter rückt darum der folgende dunkle Raum, das folgende Gebiet kleiner Ionisation, weg, oder desto länger wird die Schicht. Die von den negativen Ionen im leuchtenden Gebiet zurückgelegte Strecke ist um so länger, je kleiner hier die Zerstreuung, also die Zahl der Zusammenstösse ist. Diese ist um so kleiner, je grösser die Geschwindigkeit der negativen Ionen, also je grösser die Kraft im vorausgehenden dunklen Raume, und je kleiner

die Zahl der besonders stark zerstreuend wirkenden positiven Ionen in dem leuchtenden Raume ist. Die Kraft dort und die Ionisation hier hängen ab von der Stromdichte (Ann. d. Phys. **3.** p. 239, 509. 1900; **4.** p. 215. 1901). *Die Schichtlänge* ($l$) *ist* darum bei constanter Gasdichte *eine Function der Stromdichte* $j$.

Es sei Constanz der Gasdichte vorausgesetzt. Die Kraft in einem dunklen Raum nimmt zu mit der Stromdichte, ebenso die Ionisation in einem leuchtenden Raume. Es werde gesetzt $l = \varphi(j)/\psi(j)$. Die Function $\varphi(j)$ stellt die Abhängigkeit der Schichtlänge von der Kraft dar, $\psi(j)$ diejenige von der Ionisation, $\partial\varphi(j)/\partial j$ und $\partial\psi(j)/\partial j$ sind beide positiv. Wenn $\partial\varphi/\partial j$, wie es wahrscheinlich ist, gross ist für kleine Stromdichten, klein für grössere, während $\partial\psi/\partial j$ gerade für grosse $j$ beträchtlich ist, so kann der Fall eintreten, dass *die Schichtlänge mit zunehmender Stromdichte* erst wächst, dann wieder abnimmt, also *ein Maximum durchläuft oder einem Maximum zustrebt.*

Das Vorstehende gilt, mag die Variation der Stromdichte durch Aenderung der Stromstärke bei constantem Querschnitt oder durch Aenderung des Querschnittes bei constanter Stromstärke bewirkt werden. Doch hindert der die Ionisation erniedrigende Einfluss der festen Begrenzung eine vollständige Identität der Constanten des Abhängigkeitsgesetzes in beiden Fällen.

Die Schichtlänge hängt ausser von der Stromdichte auch von der Dichte des durchströmten Gases ab. Nimmt diese ab, so wird bei constanter Kraft die mittlere freie Weglänge der Ionen grösser. Die Schichtlänge wird aus diesem Grunde unter sonst gleichen Umständen mit abnehmender Gasdichte ($d$) wachsen. Da sie jedoch auch eine Function von $j$ ist [$l = f(j, d)$], so sind auch hier je nach dem constant gedachten Wert von $j$ bei variablem $d$ Singularitäten möglich.

Göttingen, Januar 1901.

(Eingegangen 21. Februar 1901.)

## 4. *Ueber die Abhängigkeit der Dielektricitätsconstante etc. von Druck und Temperatur; von J. Koenigsberger.*

Für die Abhängigkeit der Dielektricitäts-, der Magnetisirungsconstante und des Brechungsindex vom Druck, von der Temperatur, und wenn Mischungen oder Lösungen vorliegen, von den Componenten der Lösungen sind vielfach Regeln aufgestellt worden. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie in Verbindung mit der Maxwell'schen Theorie kann dazu dienen, die einfachste Form für solche Regeln zu finden, und erlaubt die energetische Bedeutung der durch Molecularhypothesen gewonnenen Regeln von Clausius-Mossotti, Lorenz, Beer u. a. zu erkennen.

Die vom Verfasser gefundene einfachste Form für die Abhängigkeit dieser Grössen weicht nicht unwesentlich ab von den Gleichungen, die Hr. J. Thomson, Hr. Drude, Hr. Duhem u. a. angegeben haben. Der Grund dieser Verschiedenheit scheint mir in einer Vernachlässigung eines Teiles der in Rechnung zu setzenden Energie zu liegen, und dies macht sich bei hohen Dielektricitäts- oder Magnetisirungsconstanten sehr bemerklich. Dasselbe gilt für die Berechnung der Thomson'schen Wärme, wenn die Volumenänderung durch Temperaturerhöhung gegenüber der Aenderung der Dielektricitätsconstanten (und auch Magnetisirungsconstanten) mit der Temperatur nicht vernachlässigt werden darf.

Um die Regel abzuleiten, werde folgender Kreisprocess ausgeführt. In ein elektrisches Feld wird ein isolirendes Dielektricum gebracht. Hierbei beträgt die Zunahme der kinetischen Energie $K_1$, die Abnahme der elektrischen $E_1$, die gleichzeitig infolge der Elektrisirung entstehende Aenderung der anderen Energiearten, wie die Thomson'sche Wärme etc., $-W_1$. Erfährt jetzt die im elektrischen Felde befindliche Substanz in Bezug auf irgend einen Parameter $p$ eine Aenderung, wozu die Energie $P'$ erforderlich sei, so kann

diese infolge ihres Einflusses auf die Dielektricitätsconstante und das Volumen eine Aenderung der elektrischen Energie $= E'$ bewirken. Man entfernt jetzt die Substanz wieder aus dem elektrischen Felde, die Abnahme der kinetischen Energie sei $K_2$, die Zunahme der elektrischen $E_2$, die Aenderung der anderen Energiearten $+ W_2$, und macht die Aenderung von $p$ wieder rückgängig, wozu die Energie $- P$ erforderlich sei.

Nach den Definitionen, die der Lehre der Elektrostatik zu Grunde liegen, sind die Beträge der kinetischen und elektrischen Energie stets einander entgegengesetzt gleich[1]) und der Zustand des Feldes ist, falls alle Leiter isolirt, die *Ladungen* also unveränderlich sind, am Anfang und Ende derselbe, und es ist von aussen keine elektrische Energie zugeführt worden. Demnach bleibt nur die incompensirte Aenderung $E'$ der elektrischen Energie im Felde während der Aenderung von $p$, ferner die Differenz $P' - P$ und $W_2 - W_1$. Hinsichtlich der letzteren lässt sich folgendes aussagen: Wenn $E_1 = E_2$ ist, so ist $W_1 = W_2$ und ferner ist, wie man wohl annehmen darf, $W$ stets kleiner als $E$, also auch $W_2 - W_1 < E_2 - E_1$ oder $< E'$. Nach dem Princip von der Erhaltung der Energie muss

$$E' + W_2 - W_1 - P + P' = 0$$

sein. Die *einfachste Annahme* ist, dass die *Elektrisirung* und die *Aenderung von p unabhängig* voneinander sind, dass als $P' = P$.

Die Bedingung hierfür ist dann folgende:

$$E' + W_2 - W_1 = 0,$$

und dies findet, wie oben bemerkt, nur statt, wenn $E'$ schon allein $= 0$. Es soll jetzt diese Bedingung als Function der Dielektricitätsconstanten und der anderen gegebenen Grössen ausgedrückt werden.

Das elektrische Feld sei durch die Ladung $e$ zweier sehr ausgedehnter Platten eines Condensators mit der Capacität $C$ hervorgerufen. Die Energie desselben beträgt dann $e^2/2C$. Die Capacität ist, wenn das Zwischenmedium Luft ($\varepsilon = 1$) ist, wenn ferner die Plattendicke klein gegen den Abstand $a$ der

1) Man könnte auch, wie es vielfach geschieht, nur die eine Energieart, etwa die elektrische, in Rechnung setzen, dies würde, wie man leicht sieht, am Resultat nichts ändern.

beiden Platten voneinander und dieser letztere klein im Verhältnis zur Oberfläche $S$ der Platten ist, gleich $4\pi a / S$. In diesen Condensator werde das Dielektricum $\varepsilon_1$ in Gestalt einer planparallelen Platte von der Grösse der Conductorenoberfläche und der Dicke $a_1'$ eingeführt.

Bei einer Volumenänderung der Platte soll nur eine entsprechende Veränderung von $a_1'$ bewirkt werden; die Grundfläche bleibe stets gleich gross. Bei Flüssigkeiten und Gasen ist dies praktisch, bei festen Körpern nur theoretisch möglich. Die elektrische Energie des Condensators ist dann nach bekannten Formeln gleich

$$\frac{2\pi e^2}{S} \cdot \frac{a\,\varepsilon_1 - a_1'(\varepsilon_1 - 1)}{\varepsilon_1},$$

oder, da $S.a$ das Volumen $V$ des ganzen Condensators, $S a_1' = V_1'$ das des Dielektricums ist, gleich

$$\frac{2\pi e^2}{S^2} \cdot \frac{V\varepsilon_1 - V_1'(\varepsilon_1 - 1)}{\varepsilon_1}.$$

Infolge der Aenderung von $p$ tritt im allgemeinen dann eine Aenderung von $\varepsilon_1$ und $V_1'$ ein; und die elektrische Energie, ist dann

$$\frac{2\pi e^2}{S^2} \cdot \frac{V\varepsilon_2 - V_2'(\varepsilon_2 - 1)}{\varepsilon_2};$$

die Aenderung der elektrischen Energie $E'$ ist dann gleich der Differenz beider Grössen.

Soll $E' = 0$ sein, so muss also

$$\frac{V\varepsilon_1 - V_1'(\varepsilon_1 - 1)}{\varepsilon_1} = \frac{V\varepsilon_2 - V_2'(\varepsilon_2 - 1)}{\varepsilon_2}$$

sein, oder

$$\text{(I)} \qquad \frac{V_1'(\varepsilon_1 - 1)}{\varepsilon_1} = \frac{V_2'(\varepsilon_2 - 1)}{\varepsilon_2}.$$

Zu derselben Gleichung für die Magnetisirungsconstanten $\mu$ gelangt man, wenn man aus einem sehr ausgedehnten permanenten Ringmagneten einen magnetischen Condensator sich gebildet denkt. Dasselbe Resultat müsste sich auch ergeben, wenn das Feld durch einen Elektromagneten verursacht wird, falls man die Stromarbeit (Induction etc.) in Rechnung setzt; aber die Verhältnisse sind jedenfalls einfacher, und man ist vor dem Uebersehen von Energiearten sicherer bei der Annahme unveränderlicher elektrischer und magnetischer

Ladungen. Aus (I) ergiebt sich als Bedingung für die Unabhängigkeit beider Vorgänge, falls mit $V'$ das specifische Volumen, mit $\varepsilon$ die Dielektricitätsconstante bezeichnet wird:

$$\text{(II)} \qquad \frac{\partial V'}{\partial p}(\varepsilon - 1) = -\frac{V'}{\varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}.$$

Liegen Lösungen oder Mischungen mehrerer Substanzen vor, so ist die Bedingung für die Unabhängigkeit des Lösungs- oder Mischungsvorganges von der Stärke des elektrischen Feldes:

$$\sum_1^n \frac{V_n(\varepsilon_n - 1)}{\varepsilon_n} = \frac{V'(\varepsilon' - 1)}{\varepsilon'}.$$

Wenn $\varepsilon$ bez. $\mu$ wenig von 1 verschieden sind, geht diese Formel in die von Hrn. Drude unter dieser Voraussetzung abgeleitete Form $V'(\varepsilon - 1) = \text{const.}$ über. Die Aenderung $E'$ der elektrischen Energie ist im allgemeinen, wenn wir mit $D$ die elektrische Polarisation bezeichnen, wie eine leichte Rechnung ergiebt[1]), gleich

$$\frac{D^2}{8\pi}\left(V_1'\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_1}\right) - V_2'\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_2}\right)\right).$$

Die Thomson'sche Wärme mit Anwendung eines Kreisprocesses zu bestimmen, ist umständlich, wenn man nicht die specifische Wärme constant setzt. Um diese Beschränkung zu vermeiden, habe ich die von Kirchhoff angegebenen, von Helmholtz erweiterten Differentialgleichungen, welche den ersten und zweiten Hauptsatz enthalten, benutzt. Wenn der Luftdruck vernachlässigt wird, so lauten diese

$$\text{(I)} \qquad d\,W = P\,d\,p,$$

$$\text{(II)} \qquad d\,Q = X\,d\,x + c_x\,d\,\vartheta.$$

In unserem Falle ist $P = x$ und $P\,d\,p = d\,E$, der Aenderung der elektrischen Energie, zu setzen. Statt das Dielektricum in das elektrische Feld zu bringen, lässt man den Condensator, in dem es sich als planparallele Platte befindet, laden. Daher ist

$$d\,E = \frac{e}{C}\,d\,e$$

zu setzen, und

$$p = \frac{e}{C}, \quad P = x = e.$$

1) Vgl. p. 118.

$1/C$ ist nach p. 115 gleich

$$\frac{[a\,\varepsilon - a'(\varepsilon - 1)]\,4\pi}{\varepsilon\,.\,S}$$

oder gleich

$$\frac{4\pi}{\varepsilon\,.\,S^2}[V\varepsilon - V'(\varepsilon - 1)]\,.$$

Man erhält nach Kirchhoff die bekannte Beziehung, in der $\vartheta$ die Temperatur in Celsiusgraden, $T$ die absolute Temperatur bedeutet:

$$d\,Q = -\frac{\partial\,p}{\partial\,\vartheta}\cdot T\cdot d\,x$$

und dies ist hier

$$\text{(Ia)} \quad \begin{cases} d\,Q = -\dfrac{T\varepsilon\,.\,d\varepsilon\,.\,4\pi}{S^2}\dfrac{\partial}{\partial\,\vartheta}\left(\dfrac{V\varepsilon - V'(\varepsilon-1)}{\varepsilon}\right), \\ \quad\;\; = +\dfrac{T\varepsilon\,.\,d\varepsilon\,.\,4\pi}{S^2}\dfrac{\partial}{\partial\,\vartheta}\left(\dfrac{V'(\varepsilon-1)}{\varepsilon}\right), \end{cases}$$

da $V$ von $\vartheta$ unabhängig ist.

Um statt der Ladung $e$ die dielektrische Polarisation $D$, oder die elektrische Feldstärke $R$ zu erhalten, drückt man die Energieänderung infolge des Ladungszuwachses auf zwei Arten aus:

$$d\,E = \frac{e\,d\,e\,4\pi}{S^2}\cdot\frac{V\varepsilon - V'(\varepsilon - 1)}{\varepsilon} = \frac{D\,d\,R\,.\,V}{4\pi}$$

$$= \frac{D}{8\pi}\,d\left[D\cdot\frac{V'(\varepsilon-1) + V}{\varepsilon}\right]$$

oder, da beim Laden weder $\varepsilon$ noch $V$, noch auch in den meisten Fällen $V'$ sich ändern, gleich

$$\frac{D\,.\,(V'(\varepsilon - 1) + V}{8\pi\,\varepsilon}\,d\,D\,;$$

also ist

$$\frac{e\,d\,e\,4\pi}{S^2} = \frac{D\,d\,D}{4\pi}\,.$$

Demnach kann die Thomson'sche Wärme, die zugeführt werden müsste, um $\vartheta$ constant zu halten, geschrieben werden

$$d\,Q = T\,D\,d\,D\,\frac{\partial}{\partial\,\vartheta}\left(\frac{V'\,\dfrac{\varepsilon - 1}{4\pi}}{\varepsilon}\right).$$

Die bei adiabatischem Vorgange entwickelte Wärmemenge wäre

$$c_D\,d\,\vartheta = -\frac{T\,D\,d\,D}{4\pi}\,\frac{\partial}{\partial\,\vartheta}\left(V'\,.\,\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}\right)$$

$$= -\frac{T\,D\,d\,D}{4\pi}\left(\frac{V'}{\varepsilon^2}\frac{\partial\,\varepsilon}{\partial\,\vartheta} + \frac{\partial\,V'}{\partial\,\vartheta}\cdot\frac{(\varepsilon-1)}{\varepsilon}\right).$$

Wenn $\varepsilon$ bezw. $\mu$ wenig von 1 verschieden sind, so wird

$$d\,Q = T.\,R\,d\,R\,\frac{\partial\left[V'\frac{(\varepsilon-1)}{4\pi}\right]}{\partial\,\vartheta}\cdot\pi,\text{ wobei } R.\,\varepsilon = D \text{ ist.}$$

Dies ist die von Hrn. Wassmuth[1]) und von Hrn. Drude[2]) gegebene Gleichung. Wenn die Aenderung von $V'$ mit $\vartheta$ gegenüber der von $\varepsilon$ bez. $\mu$ vernachlässigt werden kann und alles auf die Volumeneinheit $V' = V = 1$ bezogen wird, so geht *Ia* über in

$$-\frac{T\,e\,d\,e\,4\pi}{S^2.\,\varepsilon^2}\cdot\frac{\partial\,\varepsilon}{\partial\,\vartheta} = T\,\frac{R\,d\,R}{4\pi}\,\frac{\partial\,\varepsilon}{\partial\,\vartheta} = T\,\frac{D\,d\,D}{4\pi\,\varepsilon^2}\,\frac{\partial\,\varepsilon}{\partial\,\vartheta},$$

letztere Gleichung ist die von Hrn. J. J. Thomson[3]) aufgestellte, nur mit dem Unterschiede, dass dort $D = 4\pi\,\varepsilon\,R$ definirt ist, sodass die Gleichung lautet

$$\frac{4\pi\,D\,d\,D.\,T}{\varepsilon^2}\cdot\frac{d\,\varepsilon}{\partial\,\vartheta}.$$

Anhangsweise sei noch die Aenderung der specifischen Wärme im elektrischen oder magnetischen Felde berechnet

$$\frac{\partial\,c_e}{\partial\,e} = -\frac{T\,e\,4\pi}{S^2}\,\frac{\partial^2}{\partial\,\vartheta^2}\left(V'.\,\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon}\right).$$

Da im allgemeinen der Ausdehnungscoefficient und die Dielektricitätsconstante linear von der Temperatur abhängen, so vereinfacht sich die Gleichung, und es ist

$$\frac{\partial\,c_e}{\partial\,e} = -T.\,\frac{4\pi\,e}{S^2}\left(\varepsilon\,\frac{\partial\,V'}{\partial\,\vartheta} - V'\,\frac{\partial\,\varepsilon}{\partial\,\vartheta}\right)\cdot\frac{2}{\varepsilon^3}\cdot\frac{\partial\,\varepsilon}{\partial\,\vartheta}$$

oder

$$\frac{\partial\,c_D}{\partial\,D} = \frac{T\,D}{4\pi}\left(\varepsilon\,\frac{\partial\,V'}{\partial\,\vartheta} - V'\,\frac{\partial\,\varepsilon}{\partial\,\vartheta}\right)\,\frac{2}{\varepsilon^3}\cdot\frac{\partial\,\varepsilon}{\partial\,\vartheta}.$$

Wenn wiederum die Aenderung von $\varepsilon$ oder $\mu$ mit der Temperatur weit stärker ist als die des Volumens, wie bei Eisen, so erhält man schliesslich

$$c_D - c_0 = -\frac{T\,D^2}{4\pi}\left(\frac{\partial\,\varepsilon}{\partial\,\vartheta}\right)^2\frac{1}{\varepsilon^3}.\,^{4})$$

---

1) A. Wassmuth, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 86. p. 539. 1882.

2) P. Drude, Physik des Aethers p. 164. 1894.

3) J. J. Thomson, Anwendungen der Dynamik p. 123. Leipzig 1890.

4) Diese Formel stimmt nicht mit der von Hrn. Wassmuth (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 87. p. 82. 1883) abgeleiteten.

Wenn also $\varepsilon$ oder $\mu$ abnehmen, so ist die specifische Wärme im magnetischen Zustande grösser, wie im unmagnetischen (Stefan'scher Satz).

Um die energetische Bedeutung der Clausius-Mossotti-Lorenz'schen Formel

$$\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V' = \text{const.}\right)$$

zu erhalten, genügt eine Vergleichung mit der Gleichung (I). Man sieht leicht, dass im allgemeinen bei Gültigkeit dieser Formel $E'$ nicht $= 0$ ist. Für den Fall, dass weder $\varepsilon$ noch $V'$ sich bei Variation von $p$ ändern, ist überhaupt keine Formel erforderlich. Wenn $\varepsilon$ sehr wenig von 1 verschieden ist, dann geben Gleichung (I), wie auch die Formel von Clausius und die Beer'sche Regel alle das gleiche Resultat, denn es ist dann nur der Factor $\varepsilon - 1$ bez. $n - 1$ maassgebend. Deshalb lassen sich auch die Beobachtungen über Aenderung der Dielektricitätsconstante und des Brechungsindex von Gasen durch alle gleich gut darstellen; dasselbe gilt auch für die Magnetisirungsconstante schwach para- und diamagnetischer Körper. Bei diesen wird also eine Aenderung eines Parameters im elektrischen oder magnetischen Felde mit gleichem Energieaufwande erfolgen, wie ausserhalb. Wenn dagegen $\varepsilon$ oder $\mu$ merklich von 1 verschieden sind, so ist $E'$, die Vermehrung der elektrischen Energie, nicht $= 0$, sondern hängt von dem Zeichen der Volumenänderung $\partial V'/\partial p$ ab. Nach p. 115 [Gleichungen (I) und (II)] ist

$$\text{(III)} \qquad \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{D^2}{8\pi}\left(\frac{\partial V'}{\partial p}(\varepsilon - 1) + \frac{V'}{\varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right).$$

Gilt die Formel von Clausius, so erhält man folgende Beziehung zwischen $\partial \varepsilon/\partial p$ und $\partial V'/\partial p$

$$\frac{\partial V'}{\partial p}(\varepsilon - 1) = -\frac{3V'}{\varepsilon + 2}\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} = -\frac{\partial V'}{\partial p}\frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)}{3V'},$$

setzt man dies in (III) ein, so ergiebt sich

$$\text{(IV)} \qquad \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{D^2}{8\pi}\cdot\frac{\partial V}{\partial p}\,\frac{2\varepsilon^2 - 4\varepsilon + 2}{3\varepsilon}.$$

Da aber $2\varepsilon^2 - 4\varepsilon + 2 \geqq 1$, wenn $\varepsilon \geqq 1$, da dieser Ausdruck gleich $(\varepsilon\sqrt{2} - \sqrt{2})^2$, so ist $\partial E/\partial p$ stets positiv, wenn $\partial V/\partial p$ positiv ist.

Dies folgt auch aus der Molecularhypothese, die der Clausius'schen Formel zu Grunde liegt; denn bei einer Volumenvergrösserung werden die kleinen leitenden influencirten Kugeln voneinander entfernt, und hierbei findet ein Verbrauch von mechanischer und daher ein Gewinn von elektrischer Energie statt. Aus den Versuchen über die Abhängigkeit der Dielektricitätsconstante und des Brechungsindex von Druck und Temperatur[1]) ergiebt sich aber, dass die Clausius-Mossotti-Lorenz'sche Formel wenigstens in vielen Fällen die Beobachtungen darzustellen vermag, während Gleichung (I) dies nicht kann. Aus dieser Thatsache folgt, dass bei festen und flüssigen Körpern die Aenderung eines Parameters im elektrischen (und für Eisen, Nickel etc. im magnetischen) Felde einen anderen Energieverbrauch zur Folge hat wie ausserhalb, oder *dass bei der Elektrisirung solcher Substanzen die Erscheinungen der Elektrostriction, der Thomson'schen Wärme etc. auftreten müssen.*

Freiburg i. B., Physikalisches Institut.

1) Vgl. z. B. K. C. Röntgen u. L. Zehnder, Wied. Ann. **44.** p. 24. 1891; E. Ketteler, Wied. Ann. **35.** p. 662. 1888.

(Eingegangen 26. Februar 1901.)

## *nstanz oder Inconstanz des Funkenpotentiales;*
## *von K. R. Johnson.*

(Fortsetzung von p. 470. Bd. 8. 1900.)

Es wurde in der früheren Mitteilung an einen Versuch
Vollaston erinnert, wodurch die eigentümliche Thatsache
chtet wurde, dass bei Benutzung von Wollaston'schen
lektroden, die mit den Conductoren einer statischen Ma-
leitend verbunden sind, Knallgas von jeder Elektrode
ckelt wird; und davon wurde die Schlussfolgerung ge-
, dass die Spitzelektroden abwechselnd positiv und ne-
geladen werden und dass demzufolge eine periodische
gung der Elektricität beim Laden der Conductoren statt-
muss. Der Vorprocess, der nach Hrn. Jaumann der
ostatischen Entladung vorangeht, sollte somit in einer
nerzeugung bestehen. Beim Vergleichen dieser Erschei-
mit den Vorgängen, die von den Herren Richarz und
und Wüllner bei constanter Stromstärke beobachtet
n sind, wurde ich zu der Vermutung geführt, dass die
tialschwankungen am wenigsten 6—7,6 Volt oder die
lte elektromotorische Gegenkraft betragen würden. Wenn
eine solche Vergleichung in Betracht der verschiedenen
nde vielleicht als unsicher betrachtet werden muss, so
doch die Anwesenheit der Schwingungen bei den so-
nten elektrostatischen Entladungen keineswegs zu be-
ln, insbesondere weil Schwingungen, die bei verschiedenen
nden hervorgebracht werden, dieselben Wirkungen aus-
wie unten nachgewiesen werden soll.

### Die Erzeugung von Knallgas als ein Kennzeichen hoher Frequenz.

Die Knallgasentwickelung im secundären Stromkreise des
toriums ist eine schon längst bekannte Thatsache. Die
tzung des Wassers wird dabei von dem beim Oeffnen
rten Strome bewirkt; der erste beim Schliessen inducirte

Strom zeigt im Gegenteil keine wahrnehmbare elektrolytische Wirkung, und die Zerlegung ist eine Folge der den zweiten Strom begleitenden Wellenbewegung.[1]) Dass der zweite Strom im secundären Kreise zum Teil in elektrische Wellen umgesetzt wird, ist bereits mit anderen Hülfsmitteln, z. B. mit der Braun'schen Röhre, festgestellt worden, und die Knallgasentwickelung liefert somit eine Bestätigung unserer oben ausgesprochenen Ansicht, nach welcher die Knallgasentwickelung als ein Beweis der Anwesenheit elektrischer Wellen betrachtet werden kann. Um eine vollständige Bestätigung dieser Auffassung zu erhalten, habe ich zuletzt die Wollaston'schen Spitzelektroden im secundären Kreise eines Teslatransformators eingeschaltet.

Die dabei benutzte Teslaspule wich von den üblichen ein wenig ab. Statt eines dicken primären Drahtes wurden sechs Drähte von 1 mm Durchmesser um einen Hartgummicylinder parallel gewunden, und aus jedem Drahte wurden 18 Windungen hergestellt. Der secundäre Draht wurde um einen weiteren Cylinder gewickelt, und bestand aus 169 Windungen von 1 mm Drahtdicke. Der äussere Cylinder hatte ohne Bewicklung einen äusseren Durchmesser von etwa 6 cm, und die Bewicklung des inneren Cylinders schloss sich an die innere Wand des weiten Cylinders so eng an, dass sie nicht ohne Reibungswiderstand ineinander geschoben wurde und deswegen keine besondere Befestigung brauchte. Der primäre Draht trug an jedem Ende einen Condensator, der aus 0,5 mm dicken Hartgummiblättern bestand, die mit 170 cm² Stanniol-oberfläche bekleidet wurden. Jeder dieser Condensatoren wurde mit seiner anderen Belegung an den Pol eines Ruhmkorff'schen Inductoriums geleitet und parallel mit den Condensatoren wurde die secundäre Funkenstrecke des Ruhmkorff's geschaltet, ganz wie bei der von Hrn. Himstedt

1) Vgl. Ann. d. Phys. 3. p. 744. 1900. Von den in der Tabelle p. 748 enthaltenen Zeiten $t$ beziehen sich zwei Angaben, nämlich 20′ 40″ und 15′ 50″ auf ein abweichendes Volumen, was von einem Vertauschen der zu benutzenden Röhre mit einer anderen herrührt, und die entsprechenden Quotienten $t/\sqrt{C_1}$ wurden deshalb nach einer Correction dieser Zeiten wegen des verschiedenen Volumens berechnet, eine Bemerkung, die dabei ganz vergessen wurde.

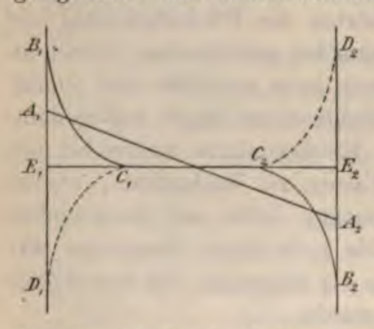
benutzten Versuchsanordnung.[1]) Die Teslaspule wurde in Petroleum eingesenkt und ihre secundären Pole darauf mit den Wollaston'schen Spitzelektroden verbunden. Die Elektroden wurden in ein mit destillirtem Wasser gefülltes Becherglas eingetaucht, und beim Versetzen des Inductoriums in Thätigkeit war eine Gasentwickelung an den Elektroden zu beobachten. Die Gasentwickelung wurde von der Form der Elektroden sehr empfindlich beeinflusst, ebenso auch von der Asymmetrie der Versuchsanordnung. Die Gasentwickelung war von schwachen Fünkchen begleitet, und wenn man das Wasser mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzte, so blieben die Fünckchen an den Elektroden unverändert. Bei Zusatz einer etwas grösseren Menge Säure hörten die Fünkchen bald auf und die entwickelte Gasmenge nahm bei gesteigertem Gehalt an Säure merklich ab, bis sie zuletzt ganz ausblieb oder wenigstens bei dem schwachen Tageslichte nicht länger wahrgenommen werden konnte. Dieselben Erscheinungen waren bei mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser zu beobachten, ebenso wurde die entwickelte Knallgasmenge dabei mit wachsendem Gehalt an Säure verkleinert. Die entwickelte Gasmenge war stets sehr gering, jedoch grösser als diejenige, die mittels der Holtz'schen Maschine erzeugt wurde.

Ein Versuch, dieselben Erscheinungen mit einem Hertz'schen Resonator hervorzubringen, fiel dagegen misslich aus. Obwohl dabei secundäre Funken von etwa 5 mm Länge erreicht wurden, so konnte jedoch keine Gasentwickelung mit den Spitzelektroden erzeugt werden.

Somit kann dieses Verhalten schwerlich als ein Einwand gegen die oben beigelegte Bedeutung der Wellenbewegung für die Knallgasentwickelung angeführt werden. Wenn man die schwache Gasentwickelung bei der Teslaspule mit der beim Inductorium erzeugten messbaren Gasmenge vergleicht, so liegt die Vermutung nahe, das Ausbleiben der Gasentwickelung beim Resonator möchte der vorzüglich hohen Frequenz der Hertz'schen Wellen zugeschrieben werden. Um eine anschauliche Vorstellung über die Vorgänge bei der Knallgasentwickelung zu geben, möchten wir an die Elektrolyse bei constanter Strom-

1) F. Himstedt, Wied. Ann. 52. p. 473. 1894.

stärke erinnern. Beim Schliessen eines Stromkreises, in welchem ein Voltameter eingeschaltet worden ist, beginnt die Zersetzung des Wassers nicht genau im Schliessungsaugenblicke, sondern es verfliesst im allgemeinen eine Zeit zwischen dem Schliessen und dem Auftreten der ersten Gasblasen an den Elektroden, welche Zeit man, wenigstens bei ziemlich niedriger Spannung, z. B. 4—6 Volt, sehr gut wahrnehmen kann. Diese Zeit kann der Strom, wie es scheint, nur zur Herstellung eines für den normalen Verlauf der Elektrolyse nötigen Potentialgefälles in der Elektrolyte verwenden. Wenn nun statt eines constanten Stromes eine Wellenbewegung eintritt, deren Schwingungsdauer nur einen kleinen Bruchteil der zur Herstellung des oben besprochenen Potentialgefälles nötigen Zeit beträgt, so kommt diese Potentialverteilung in der Elektrolyse nicht zu stande. Die Punkte $E_1$ und $E_2$ in nebenstehender Figur bezeichnen die Spitzelektroden und die Gerade $E_1 E_2$ den Elektrodenabstand. Wenn die Potentialwerte jedes Punktes der Geraden $E_1 E_2$ als Ordinaten senkrecht aufgetragen werden, so erhält man bei constantem Strome eine Gerade $A_1 A_2$, deren Neigung zu $E_1 E_2$ das Potentialgefälle vorstellt. Wenn der constante Strom durch mehr oder weniger schnell verlaufende Schwingungen ersetzt wird, deren Schwingungsdauer kleiner als die zur Herstellung der Potentialcurve $A_1 A_2$ nötige Zeit ist, so kommt diese Potentialcurve nicht zu stande, sondern sie wird nach etwa einem Viertel der Schwingungsdauer durch die Curvenzweige $B_1 C_1$ und $B_2 C_2$ vertreten, die in eine Gerade $B_1 B_2$ übergehen würden, wenn die Potentialdifferenz der Elektroden andauernd bestehen bliebe. Wenn statt einer andauernd constanten Potentialdifferenz das Potential an $E_1$ wieder abnimmt und dasjenige an $E_2$ steigt, so wird dadurch nach noch einer halben Schwingungsdauer das Potentialgefälle in der Elektrolyse durch die Curvenzweige $C_1 D_1$ und $C_2 D_2$ dargestellt etc. Bei den an den Elektroden erzeugten beträchtlichen Potentialgefällen können die Molecüle nicht länger be-



stehen, sondern die Potentialschwankungen bewirken eine örtliche Zerlegung des Wassers. Wenn die Curven $C_1 B_1$ und $C_2 B_2$ hinlänglich steil absteigen und die Ordinaten $E_1 B_1$ und $E_2 B_2$ demzufolge sehr gross werden, so wird eine so bedeutende Gasentwickelung an den Elektroden erzeugt, dass die Strömung von der die Elektroden deckenden Gashülle gestopft wird, und die Spannungsdifferenz zwischen der Platinspitze und den Elektrolyten bewirkt ein Fünkchen. Wenn die Flüssigkeit mit Säure versetzt wird, so nimmt ihre Leitfähigkeit zu und die Strömung von den Elektroden wird dadurch erleichtert, d. h. die Abscissen $E_1 C_1$ und $C_2 C_2$ wachsen, während demzufolge die Ordinaten $E_1 B_1$ und $E_2 B_2$ abnehmen. Eine grössere Menge Elektricität wird dabei von den Elektroden weggenommen und die Spannungsdifferenz beiderseits der Glashülle sinkt, wodurch der Funke zuerst unterdrückt wird. Wenn die Elektrolyte noch mehr angesäuert werden, so wächst die Abscisse $E_1 C_1$ noch mehr, während die Ordinate $E_1 B_1$ noch mehr vermindert wird, und die das Wasser zersetzende Spannung kann nicht länger wegen ihrer Schwäche dieselbe Knallgasmenge erzeugen; diese Menge nimmt deswegen ab. Und wenn das Wasser zuletzt hinlänglich stark angesäuert wird, so wird die Curve $C_1 B_1$ allzu flach, um eine für die Zerteilung nötige Spannung zu erzeugen.

Das Potential $E_1 B_1$ der Elektrolyte in der unmittelbaren Nähe der Elektrode kann den Potentialschwankungen der Elektrode zeitlich nicht genau folgen, und die Ordinate $E_1 B_1$ erreicht deswegen ihren maximalen Wert zuerst, wenn das Potential der Elektrode unter seinen Maximalwert sinkt. Bei einer sehr grossen Frequenz kann diese Verzögerung der Potentialschwankungen der Elektrolyte die elektrolytischen Wirkungen ganz beseitigen, wie es bei den Hertz'schen Wellen stattfindet. Aus den obigen Betrachtungen scheint somit hervorzugehen, dass die Elektrolyte gegenüber Schwingungen von sehr hoher Frequenz als dielektrische Medien wirken können, und man kann davon die Schlussfolgerung ziehen, dass ein galvanisches Element unter Umständen eine Capacität besitzen muss. Es wurde schon längst von Helmholtz[1]) und

---

1) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. 150. p. 483. 1873.

Varley[1]) hervorgehoben, dass der Verlauf kurzdauernder Inductionsströme auf eine Analogie der zwischen polarisirbaren Metallelektroden eingeschlossenen Flüssigkeit mit einem grossen Condensator hindeutet, und diese Auffassung wird von den Arbeiten von Herwig, Colley u. a. bestätigt.[2]) Die Thatsache, dass Inductionsströme unter Umständen eine Flüssigkeitszelle nicht durchsetzen, sondern nur laden, scheint somit die obigen Betrachtungen zu bestätigen.

### Die Entladungsbedingungen.

Die Unabhängigkeit des Funkenpotentiales von der Capacität der Leydenerflasche wurde bereits früher in diesen Annalen aus der Jaumann'schen Theorie abgeleitet. Ich konnte jedoch dabei nicht die Bemerkung unterdrücken, dass seine Entladungsbedingung etwas unsicher erschien, obwohl sie mit der von Faraday ausgesprochenen Ansicht, nach welcher die Grösse $E(dE/dt)$ von der Energie $Ei = CE(dE/dt)$ vertreten wird, sehr nahe übereinstimmt. Sie sind indessen alle beide unvollständig, und eine Vervollständigung der Entladungsbedingungen wird deswegen im Folgenden beabsichtigt. Statt einer Betrachtung der experimentell gefundenen Thatsachen wollen wir anfangs eine Vergleichung mit einer mechanischen Erscheinung benutzen, eine Vergleichung, die schon längst vorgeführt worden ist, obwohl in unvollständiger Weise.

Man hat das Dielektricum der Funkenstrecke mit einer festen Wand verglichen, auf welcher eine eingeschlossene Gasmasse einen Druck ausübt. Den Druck des Gases oder vielmehr die Differenz des inneren und äusseren Druckes hat man mit der Potentialdifferenz der beiden Elektroden verglichen, und wie die Wand des das Gas einschliessenden Gefässes zerschmettert wird, wenn der Druck des eingeschlossenen Gases über die Festigkeit der Wand steigt, so wird die Wand des Dielektricums vom Funken gebrochen, wenn der „elektrische Druck" über eine bestimmte Grenze wächst. Den „elektrischen Druck" hat man dabei mit dem Potential gleichgestellt, aber

1) G. Varley, Phil. Trans. **161.** p. 129. 1871.

2) H. Herwig, Pogg. Ann. **159.** p. 61. 1876; Wied. Ann. **2.** p. 566. 1877; **6.** p. 305. 1879; R. Colley, Wied. Ann. **7.** p. 206. 1879.

dadurch blieb die Vergleichung eine unvollständige, und sie braucht deswegen eine Vervollständigung. Der Druck, den ein in einem Gefässe eingeschlossenes Gas gegen die Wände ausübt, hängt der kinetischen Gastheorie gemäss von der Gesamtzahl der Molecüle, die gegen diese Wände anstossen und zurückprallen, ab, und ebenso von der lebendigen Kraft der einzelnen Molecüle, und wird einfach durch das Product aus der Zahl der Stösse pro Zeiteinheit gegen die Wand und dem Mittelwerte der lebendigen Kraft der Molecüle dargestellt. Ganz ähnlich verhält sich der „elektrische Druck", der die Festigkeit des Dielektricums überwinden soll; derselbe ist ebenso mit der Zahl der Stösse pro Zeiteinheit, d. h. mit der Frequenz proportional und der zweite Factor, der die lebendige Kraft der Molecüle enthält, wird von der elektrischen Energie vertreten. Der Oberfläche der Wand, gegen welche die Molecüle anstossen, entspricht die Oberfläche der Elektroden, und die Abschwächung der lebendigen Kraft, welche die schief gegen die Wand anstossenden Molecüle erfahren, ist ebenfalls mit der zeitlichen Abschwächung der gedämpften Wellen zu vergleichen. Wir wollen nur einen ganz idealen Fall betrachten und nehmen deswegen an, dass in einem metallischen Leiter, der die beiden Elektroden verbindet, ein periodischer Strom $i$ fliesst, der ganz einfach durch die Formel $i = i_0 \sin \beta t$ dargestellt wird. Es sei ferner

$$V = E - E_0 \cos(\beta t - \varphi)$$

die Potentialdifferenz dieser Elektroden, welche Potentialdifferenz aus einem Teile $E$ besteht, der entweder eine elektrostatische (Potentialdifferenz) oder eine durch einen ruhig fliessenden Strom bewirkte Potentialdifferenz bedeutet, und überdies einen vom Strome $i$ bewirkten periodischen Teil enthält. Die Annahme schliesst somit die Voraussetzung ein, dass keine Dämpfung der Wellen stattfindet und folglich alle Stösse gegen die dielektrische Wand gleichwertig sind. Die lebendige Kraft jedes einzelnen Stosses ist deswegen $(Vi)_{max}$ und der „elektrische Druck" wird durch den Ausdruck $(\beta/2\pi).(Vi)_{max}$ dargestellt. Wenn mit $b$ die specifische Festigkeit des Dielektricums bezeichnet wird, so erhält man für die dielektrische Festigkeit den Ausdruck $b\lambda$, wo $\lambda$ die Länge der Funken-

strecke bedeutet. Wenn der elektrische Druck die Festigkeit der Funkenstrecke überwindet, d. h. für

$$b\,\lambda = \frac{\beta}{2\,\pi}\cdot(V\,i)_{\max}$$

oder

$$\lambda = \frac{k\,\beta}{2\,\pi}(V\,i)_{\max}, \tag{15}$$

tritt somit die Funkenentladung ein.

*Erster Fall. $E_0$ sehr klein neben $E$.* Wenn die oben angenommenen Ausdrücke von $V$ und $i$ in der Formel (15) eingesetzt werden, so ergiebt sich

$$\lambda = \frac{k\,\beta}{2\,\pi}\,i_0\,(\sin\beta\,t\,[E - E_0\cos(\beta\,t - \varphi)])_{\max.} \tag{16}$$

Wenn $E_0$ sehr klein neben $E$ ist, so tritt das Maximum der Energie $V\,i$ annäherungsweise für $\beta\,t = (\pi/2)$ ein und man erhält somit

$$\lambda = \frac{k\,\beta\,i_0}{2\,\pi}\cdot(E - E_0\sin\varphi). \tag{17}$$

Diese Beziehung gilt für die sogenannten elektrostatischen Entladungen, wenn die Funkenlänge $\lambda$ nicht allzu kurz ist, und wenn man dieselbe auf die Entladung des ersten Funkens beschränkt. Wenn die Entladung bei einem sehr kurzen Elektrodenabstande stattfindet, so wird der Bedingung $E_0$ klein neben $E$ nicht weiter genügt, und deswegen hängt das Maximum der Energie auch von dem periodischen Gliede der Potentialdifferenz $E_0\cos(\beta\,t - \varphi)$ ab, und die Verwertung der maximalen Energie liefert deswegen eine etwas complicirtere Formel als wie die in (17) dargestellte. Ferner wird für die Gültigkeit der Beziehung (17) zwischen der elektrostatischen Potentialdifferenz $E$ und der Funkenlänge $\lambda$ vorausgesetzt, dass es sich nur um den ersten Funken handelt, denn die Entladung des ersten Funkens beeinflusst die Amplitude der Stromstärke $i_0$, indem die von der einen Elektrode weggenommene Elektricitätsmenge Schwingungen in dem Leiter erzeugt. Diese Schwingungen stimmen wohl bezüglich der Amplitude mit den beim Umdrehen der Maschine bewirkten Schwingungen überein; ihre Amplitude aber addirt sich zur Amplitude der letzteren und $i_0$ und $E_0$ nehmen somit beide zu, wodurch der Formel (17) gemäss die zur Entladung nötige

Potentialdifferenz bei den folgenden Funken verkleinert wird. Dass die Amplitude der Wellenbewegung $i_0$ von den vorangehenden Funken erhöht wird, geht aus den früher citirten Beobachtungen von Wollaston und Faraday hervor; dabei wurde nämlich die von den Wollaston'schen Elektroden entwickelte Knallgasmenge mit der Länge der Funkenstrecke gesteigert.[1])

Die Beziehung zwischen der Funkenlänge und dem Entadungspotentiale, die in Gleichung (17) dargestellt wird, gilt uch von den Entladungen eines Inductoriums, obwohl das ;ntladungspotential $E$ dabei durch den Zufluss der Elektriität des inducirten Stromes schnell ansteigt, und die aus den 'ariationen der maximalen Funkenlänge abgeleitete alternative edingung I[2]) ist mit der Formel (17) identisch. Die Freuenz ist dabei eine verhältnismässig geringe, etwa $10^3$, aber ie Amplitude $A_i$ (die oben durch das Zeichen $i_0$ vertreten ird) ist im Gegenteil um so grösser. Wenn eine Leydener lasche oder ein Condensator mit der secundären Funkenrecke parallel geschaltet wird, so spielen die örtlichen chwingungen in dem Leiter, der die Leydener Flasche mit em Funkenmikrometer verbindet, eine Hauptrolle, weil die 'requenz der von der Secundärspule herrührenden Schwingungen ehr klein ist und diese Schwingungen überdies sehr schnell edämpft werden, während die örtlichen Schwingungen in der 'erzweigung immer von jedem einzelnen Funken belebt und nterhalten werden. Wenn die Potentialdifferenz $E$, bei welher die Elektroden unabhängig von den Potentialschwankungen eladen werden, verhältnismässig gross gegenüber den perioischen Potentialschwankungen $E_0 \cos(\beta t - \varphi)$ bleibt, so tritt ei jeder Funkenentladung eine starke Herabsetzung der Poten-

1) Vgl. Ann. d. Physik. 3. p. 462. 1900. Die dadurch bewirkte bweichung der Curve $b\,c$ von der Geraden $b\,c$ in der Figur (p. 469) urde fehlerhaft einer vielleicht grösseren Umdrehungsgeschwindigkeit ›r Influenzmaschine zugeschrieben. Vergleicht man aber damit die inwirkung der Funkenlänge mit der Menge des von den Wollaston'schen lektroden entwickelten Knallgases, so ist es leicht einzusehen, dass die ›n der Funkenlänge vermehrte Knallgasmenge notwendig von einer Steierung der Amplitude $i_0$ abhängen muss, und diese Steigerung des Werthes $i_0$ at ein Sinken des Entladungspotentiales $E$ in der Formel (17) zur Folge.

2) K. R. Johnson, Ann. d. Physik. 4. p. 147. 1901.

tialdifferenz $E$ ein, die von der einen Elektrode zur anderen übertragene Elektricitätsmenge ist deswegen sehr gross und die von dieser plötzlichen Potentialänderung hervorgebrachten Schwingungen werden verhältnismässig kräftige; man erhält was von H. Hertz „ein guter Funke“ benannt wurde.

Weil die Frequenz $\beta / 2\pi$ von der Selbstinduction abhängt und mit wachsender Selbstinduction abnimmt, so muss der Formel (17) gemäss das Entladungspotential vergrössert werden. Dies ist eben neuerdings von Hrn. Hemsalech bestätigt worden.[1] Durch Einschalten einer Inductionsspule beträchtlicher Selbstinduction vor der Funkenstrecke und einer Geissler'schen Röhre hinter derselben konnte er sogar beim Einstechen eines Eisenkernes in der Spule das Ausbleiben der Funkenentladung constatiren, und überdies erloschen die Lichterscheinungen in der Röhre. Offenbar kann man dieselbe Erscheinung durch Ersetzen der Geissler'schen Röhre mit einer zweiten Spule bewirken. Seine Beobachtungen umfassten sowohl ein Inductorium als eine Wimshurstmaschine, und dies folgt ja auch von der Gültigkeit der Formel (17) hinsichtlich sowohl der Entladungen einer statischen Maschine, als derjenigen eines Funkeninductors.

*Zweiter Fall. Die elektrostatischen Potentialdifferenzen oder die ohne Schwankungen hin und her bewirkte Potentialdifferenz sei Null, $E = 0$.* Die Formel (16) wird unter dieser Voraussetzung zu

$$\lambda = \frac{k\beta}{2\pi} i_0 E_0 [\sin\beta t . \cos(\beta t - \varphi)]_{\max}$$

reducirt, wenn das Vorzeichen Minus, welches nur die Richtung des Funkens angiebt, vernachlässigt wird.

Aus der Formel

$$\sin\beta t \cos(\beta t - \varphi) = \tfrac{1}{2}[\sin(2\beta t - \varphi) + \sin\varphi]$$

ergiebt sich, dass der Maximalwert des rechten Gliedes zur Zeit

$$t = \frac{\pi}{4\beta} + \frac{\varphi}{2\beta}$$

erreicht wird, und man erhält somit

$$\lambda = k\beta i_0 E_0 \frac{1 + \sin\varphi}{2} . \tag{18}$$

---

1 G. A. Hemsalech, Compt. rend. **130**. p. 898. 1900; Beibl. **24**. p. 827. 1900.

Der Bogen $\varphi$ hängt in den hier zu betrachtenden Fällen im allgemeinen von der Dämpfung ab, und wenn der Dämpfungsfactor mit $\varepsilon^{-\alpha\tau}$ bezeichnet wird, so wird der Bogen $\varphi$ durch die Beziehung $\operatorname{tg}\varphi = \alpha / \beta$ bestimmt. Weil die Grösse $\alpha$ im allgemeinen sehr klein gegenüber $\beta$ ist, so kann man $\sin\varphi$ in der Formel (18) annäherungsweise weglassen, und es ergiebt sich somit

$$(18\,a) \qquad \lambda = k\,\beta\,i_0 \cdot \frac{E_0}{2}\,.$$

Eine Vergleichung der beiden Werte von $\lambda$ in (17) und (18 a) weist dahin, dass, wenn in der ersten Formel $\varphi$ eine zu vernachlässigende Grösse bedeutet, die statische Potentialdifferenz $E$ bei den elektrodynamischen Entladungen einfach durch $E_0 / 2$ ersetzt wird, oder dass unter denselben Umständen die rein elektrodynamischen Entladungen eine doppelt grössere Potentialdifferenz als die sogenannten elektrostatischen erfordern. Es wird jedoch dabei vorausgesetzt, dass die Grösse $\beta\,i_0$ in beiden Fällen denselben Betrag hat, und ohne das Erfüllen dieser Bedingung kann man diese Funkenpotentiale nicht unmittelbar vergleichen. Rein elektrodynamische Entladungen finden beim Hertz'schen Resonator, nicht aber beim Oscillator statt, und dies bewirkt die Verschiedenheit der primären und der secundären Funken. Wenn man die Wellenbewegung, die von den Funkenentladungen in der Funkenstrecke des Resonators erzeugt wird, und ebenso die Dämpfung vernachlässigen könnte, so würde die Richtung der Funken ganz unbestimmt sein und zufolge der Formeln (18) und (18 a) in abwechselndem Sinne gehen. Weil die Potentialdifferenz, die oben mit $E$ bezeichnet wird, stets Null ist, so muss die von den Funken zwischen den Elektroden übertragene Elektricitätsmenge stets unendlich klein sein, und die schwachen Funken folgen dagegen wegen der hohen Frequenz mit unendlich kleiner Zwischenzeit einander nach, was dieser Entladung ihren Charakter giebt.

### Stille Entladungen.

Unter den verschiedenen Entladungsformen, die von vielen Physikern getrennt werden, sollen hier nur zwei behandelt werden, nämlich die Funkenentladung und die stille Ent-

ladung. Die übrigen können als Uebergangsformen betrachtet werden, deren Verlauf wohl etwas verschieden, je nach der Einwirkung verschiedener Umstände erscheinen kann, welche aber ein allzu eingehendes Studium erfordern, um hier Platz zu finden. Wenn wir an der üblichen Parallelschaltung eines Condensators mit einer Funkenstrecke festhalten — es sei übrigens eine Holtz'sche Maschine oder ein Funkeninductor, wovon der Betriebsstrom die Ladung liefert —, so hängt die Schwingungsdauer von der Capacität des Condensators $C$ und der Mikrometerkugel $\gamma$, nebst einem Coefficienten der Selbstinduction ab. Man erhält somit eine Schwingungsdauer

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{L \cdot \gamma C}{\gamma + C}} = 2\pi\sqrt{\frac{L\gamma}{1 + \frac{\gamma}{C}}},$$

und die Frequenz $\beta / 2\pi$ wird dargestellt durch die Formel

$$\frac{\beta}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\sqrt{\frac{L\gamma}{1 + \frac{\gamma}{C}}}}.$$

Wird die zweite Kugel des Funkenmikrometers mit der zweiten Belegung des Condensators verbunden, so sind die Schwingungen der beiden Zweige synchron für gleichen Radius beider Kugeln, und man braucht nur an die Vorgänge in einem Zweige zu denken. Die Capacität des Condensators $C$ ist im allgemeinen verhältnismässig gross gegenüber derjenigen der Kugel $\gamma$, die höchstens wenige elektrostatische Einheiten beträgt, und deswegen erhält man annäherungsweise

$$T = 2\pi\sqrt{L\gamma} \quad \text{und} \quad \frac{\beta}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\sqrt{L\gamma}}.$$

Wenn ziemlich grosse Kugeln im Funkenmikrometer benutzt werden, d. h. wenn die Capacität $\gamma$ verhältnismässig gross gewählt wird, so erhält man eine etwas niedrige Frequenz, und der Formel (17) gemäss wird eine beträchtliche Potentialdifferenz für die Entladung erforderlich; bei der Entladung wird demzufolge das Potential der einen Kugel bedeutend herabgesetzt und das Potential der anderen bedeutend gesteigert, und die von den plötzlichen Potentialänderungen erregten Schwingungen werden besonders kräftig und der Funke

d ein „guter Funke“ genannt. Wenn der Radius der
krometerkugel verkleinert wird, so wird ihre Capacität $\gamma$
nfalls verkleinert, und die Schwingungsfrequenz wird da-
rch erhöht. Demzufolge sinkt die zur Entladung nötige
tentialdifferenz und die davon in den beiden Zweigen her-
gebrachten Schwingungen werden schwächer; bei verhältnis-
ssig kleinem Radius der Mikrometerkugel werden die
nken „schlecht“.[1] Setzt man es fort, den Radius der Kugel,
die Capacität $\gamma$, zu verkleinern, so wächst die Frequenz
hr und mehr, und die zur Entladung nötige Potential-
ferenz wird nach der Formel (17) immer kleiner und kleiner;
swegen springen die Funken zuletzt beinahe continuirlich
er, oder sie werden nur durch beinahe unendlich kleine
rischenzeiten getrennt. Für das Auge erscheint die Ent-
lung als ununterbrochen, und man hat eine stille Entladung.
enn die stille Entladung somit aus einem beinahe continuir-
h fortlaufenden Funkenstrome besteht, so kann man unter
nständen die Funkenstrecke als einen Leiter mit einem be-
mmten Ohm'schen Widerstande betrachten, und die Mög-
hkeit sei deswegen nicht ausgeschlossen, dass dabei Schwin-
ngen von verhältnissmäsig grosser Schwingungsdauer durch
e Funkenstrecke fortgepflanzt werden können; jedoch scheinen
e in diesem Sinne gedeuteten Beobachtungen nicht einwurfs-
ei und die Frage mag deswegen eine offene bleiben.

### Einige Unregelmässigkeiten bei den Entladungen.

Die Frequenz oder die Zahl der Stösse, die gegen die
elektrische Wand pro Zeiteinheit anstossen und zurückprallen,

---

1) Die oben gegebene Darstellung weicht entschieden von der Hertz'-
ნen Anschauung über den Oscillator ab; ich habe jedoch schon früher
chgewiesen, dass die Erscheinungen im Oscillator und Resonator ohne
gend welche Annahme aufgeklärt werden können. Eine endgültige Ent-
heidung erhält man erst, wenn man die Einwirkung des Dielektri-
ms auf die Wellenlänge nachweisen kann. Wenn man z. B. die Funken
Alkohol schlagen lässt, so werden die Kugelcapacitäten den 25 fachen
strag erhalten, und deswegen muss die Wellenlänge etwa fünfmal
össer sein als die Wellenlänge, die mittels Funken in der Luft erreicht
ird. Ich werde bald auf diesen Gegenstand zurückkommen und kann
swegen hier mir die Gründe meiner Abweichung von der Hertz'-
hen Anschauung ersparen.

kann nur bei andauernder Wirkung der Schwingungen uncorrigirt benutzt werden. Im allgemeinen verlaufen die Erscheinungen nicht so regelmässig, wie die oben dargestellten Gesetze erfordern. Wegen der Dämpfung werden die einzelnen Stösse sehr verschieden und ein folgender Stoss wirkt schwächer als ein vorangehender; eine häufige Erneuerung der Bewegung wird deswegen nötig, um einen regelmässigen Verlauf hervorzubringen. Andererseits kann man die Zahl der Stösse künstlicherweise verringern, wie es z. B. durch Blasen geschieht. Eine in der Technik häufig benutzte Methode, den Unterbrecher zu schützen, ist das Fortblasen des Funkens. Die Wirkungen des Blasens sind aus dem Obigen unmittelbar ersichtlich; die dielektrische Wand der Funkenstrecke wird dadurch verschoben; jeder Stoss trifft sozusagen stets auf einen neuen Punkt der Wand, oder die Zahl der Stösse, die denselben Teil der Wand treffen, wird verringert. Dies bewirkt somit eine scheinbare Verkleinerung der Frequenz und demzufolge eine entsprechende Erhöhung des zur Entladung nötigen Funkenpotentiales. Wenn diese Erhöhung das Funkenpotential über den Wert des wirklich anwesenden Potentiales steigen lässt, so bleibt die Entladung ganz aus, der Funken wird fortgeblasen.

Eine zuerst von Hrn. Jaumann vorgeführte Erscheinung, die in den letzten Jahren von Mehreren untersucht worden ist, ist die Verzögerung des Funkens. Die Ladung wird dabei zum Teil wie gewöhnlich mit einer Influenzmaschine bewerkstelligt; der zu ladende Conductor besteht aus einer Kugel eines Funkenmikrometers, der mit einer Platte eines Kohlrausch'schen Condensators mittels eines Leitungsdrahtes verbunden ist. Die Ladung wird dann durch Fortschieben der zur Erde abgeleiteten Condensatorplatte vollendet. Bei Benutzung dieser Versuchsanordnung hat Hr. Warburg Funkenpotentiale erhalten, die bis siebenmal höher als die bei den üblichen elektrostatischen Entladungen waren. Offenbar können keine Schwingungen beim Fortschieben der Condensatorplatte entstehen, und die vorhandenen Schwingungen müssen somit von der ersten Ladung herrühren. Diese Schwingungen sind bei der Entladung entweder ganz vernichtet, oder stark gedämpft, und wenn dieses Verhältnis mit einer Abschwächung

der Frequenz gleichgestellt wird, so folgt aus dem Obigen, dass ein weit höheres Funkenpotential nötig wird, wenn die Entladung zu stande kommen soll.

Wenn eine stark gedämpfte Wellenbewegung, die nicht unterhalten wird, stattfindet, so erreicht die Potentialdifferenz ihren maximalen Wert während der ersten halben Schwingungsdauer oder beim ersten Stosse; die Entladung folgt meistenteils bei einem folgenden Stosse, weil sie offenbar von einer Gesamtwirkung der Stösse abhängt, und deswegen kann die dabei erreichte maximale Funkenlänge nicht ein Maass für die maximale Potentialdifferenz geben.

(Eingegangen 24. Februar 1901.)

## 6. *Ueber die helle J-Fläche Jaumann's; von Arthur Korn.*

Verbindet man zwei in eine evacuirte Röhre in nicht zu grosser Entfernung voneinander (1—3 cm) eingeschmolzene Elektroden beide mit dem negativen Pol einer Influenzmaschine oder eines Inductoriums, so erhält man, bei einem Drucke von ca. 0,3—0,7 mm, sobald in der Leitung durch die Funken der Influenzmaschine oder des Inductoriums Hertz'sche Schwingungen entstehen, zwischen den beiden Elektroden eine helle Fläche, deren Schnittlinien mit der Glaswand sich sehr scharf hellblau abheben; bei gleichen Zuleitungen der Elektroden stellt sich die Fläche symmetrisch zu denselben ein, und sie wandert bei Veränderung der Länge einer Zuleitung auf die eine oder andere Elektrode zu. Diese Erscheinung ist zuerst von Jaumann[1]) beobachtet und als eine Stütze seiner Theorie der longitudinalen Wellen in evacuirten Röhren angesehen worden.

Bei der Wiederholung dieser Versuche drängte sich mir die Frage auf: Kann man sich nicht zuerst, von weiteren theoretischen Speculationen ganz absehend, von der Erscheinung dadurch Rechenschaft ablegen, dass man annimmt, die negative Elektricität ströme von der stärker schwingenden Kathode leichter ab, als von der schwächer schwingenden? Wenn man sich auch hierfür noch weitere Erklärungen, wie z. B. eine Veränderung der Leitungsfähigkeit der Gase durch rasche elektrische Schwingungen oder die Jaumann'sche Erklärung, wird zurechtlegen müssen, so werden wir doch schon einen festen Halt gewonnen haben, wenn wir die gestellte Frage in bejahendem Sinne beantworten können, wie dies aus den im Folgenden zu beschreibenden Versuchen hervorgehen wird, die ich teilweise in Gemeinschaft mit Hrn. O. v. Baeyer ausgeführt habe.

1) Am ausführlichsten: G. Jaumann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **107.** 1898.

Zur Erzeugung der Hertz'schen Schwingungen bediente ich mich der Funken einer grossen Toepler'schen Influenzmaschine mit 60 rotirenden Scheiben, der negative Pol wurde entweder direct oder unter Einschaltung eines Condensators mit den beiden Elektroden des Recipienten verbunden. Um die Verkürzungen bez. Verlängerungen der Zuleitungen zu der einen oder anderen Elektrode leicht ausführen zu können, bediente ich mich ähnlich, wie Jaumann, vier paralleler über Kopfhöhe von einer Wand des Zimmers zur anderen gespannter Drähte mit Stegen, die durch Schnüre leicht längs der Drähte verschoben werden konnten.

Der Recipient blieb fortdauernd mit einer Fomm'schen Luftpumpe verbunden, an der zur Messung des Druckes noch ein Mac Leod'sches Manometer angebracht war.

1. Für die ersten Versuche diente als Recipient die von Jaumann angegebene Form[1]), ein Cylinder mit aufgeschliffenen Spiegelglasplatten, die Elektroden, Zinkcylinder mit parallelen zu den Spiegelglasplatten senkrechten Axen. Bei gleichen Zuleitungen[2]) der Elektroden stellt sich die helle Fläche (die helle *J*-Fläche Jaumann's) in die Symmetrieebene der beiden Elektroden ein; bei Veränderung der Zuleitung wanderte die Fläche im allgemeinen gegen die Elektrode mit längerer Zuleitung (Rechtläufigkeit der *J*-Fläche), wobei sich die Fläche gleichzeitig hyperboloidisch um die Elektrode mit längerer Zuleitung umbog. Nur bei 0,3—0,45 mm Druck konnte ich durch geeignete Wahl der Zuleitungen eine Umkehrung des Sinnes der Verschiebung (Rückläufigkeit der *J*-Fläche) erreichen, so, dass bei Verlängerung der Zuleitung einer Elektrode die *J*-Fläche scheinbar von derselben abgestossen wird. Unter 0,3 mm Druck wird die Erscheinung sehr rasch undeutlich. Es genügte im allgemeinen eine Verschiebung um ca. 20 cm in der Zuleitung zu einer der Elektroden, um die Fläche aus der Symmetriestellung völlig an die eine oder andere Elektrode heranzudrängen. Einen zweiten Durchgang der hellen *J*-Fläche durch das Feld zu erreichen, ist mir durch weitere Vergrösserung der Unsymmetrie nicht gelungen.

---

1) l. c. p. 940. Fig. 5.

2) Die Länge der Zuleitungen von dem Pol der Maschine zu den Elektroden.

2. Da das Vacuum in dem Jaumann'schen Recipienten nicht leicht constant zu erhalten ist und dadurch die Interpretation der Versuche sehr erschwert wird, verwandte ich später gewöhnliche Röhren (ca. 4 cm Durchmesser, 20 cm Länge) mit zwei dünnen Aluminiumplatten (ca. 3 cm breit, 8 cm lang) als Elektroden; die Entfernung der beiden Elektroden betrug ca. 2 cm. Die Schnittlinie der hellen $J$-Fläche mit der Glaswand ist ganz ausserordentlich hell und scharf. Für die Verschiebung derselben zwischen den Enden[1]) der Elektroden ergiebt sich die unter 1. beschriebene Erscheinung, über 0,45 mm Druck stets Rechtläufigkeit, zwischen 0,3 mm und 0,45 mm Druck Rechtläufigkeit oder Rückläufigkeit je nach Länge der Zuleitungen. Es zeigt sich nun aber, dass die Linie nicht in der ganzen Länge zwischen den Aluminiumplatten gleichmässig wandert, dass vielmehr die Linie nahe der Einschmelzungsstelle rascher oder auch manchmal langsamer wandert, als zwischen den Enden der Elektroden; ja ich habe in einzelnen Fällen erreichen können, dass, während die Linie zwischen den Enden der Elektroden gleichmässig von der einen Elektrode zur anderen wanderte, die Linie nahe der Einschmelzungsstelle zweimal zwischen den Elektroden hin- und herging.

3. Es lag nunmehr die Vermutung nahe, dass bei genügend langen Elektroden die Linie die Gestalt einer Sinuscurve haben und sich bei Veränderung der Zuleitungen wellenartig verschieben würde. Ich nahm daher schliesslich eine $1^1/_2$ m lange Röhre mit 1 m langen Aluminiumplatten als Elektroden, und die Vermutung hat sich völlig bestätigt. Bei gleichen Zuleitungen haben wir in der Mitte eine gerade Linie, bei unsymmetrischer Zuleitung eine Sinuslinie, die sich bei Veränderung der Zuleitungen wellenartig verschiebt; die Länge einer Welle (ca. 25 cm)[2]) nimmt mit dem Drucke ab, ich habe im allgemeinen zwei ganze Wellen deutlich beobachten können,

---

1) d. h. den von der Einschmelzungsstelle am meisten entfernten Teilen der Elektroden.

2) In welcher Weise diese Länge von den übrigen besonderen Versuchsbedingungen abhängt, dafür habe ich bisher ein einfaches Gesetz nicht finden können.

gegen die Einschmelzungsstelle zu nimmt die Linie an Deutlichkeit ab.

Bei Anwendung des Inductoriums an Stelle der Influenzmaschine erhielt ich zwar stets die Linie sehr deutlich ausgebildet, aber stets eine gerade Linie, die sich bei Aenderung der Zuleitungen gleichmässig verschob.

Ganz besonders bei der grossen Röhre zeigte sich die Eigentümlichkeit, dass es nach dem ersten Evacuiren einer ziemlich lange andauernden Strahlung bedurfte, bis die Linie überhaupt erschien, und sie wurde mit der Zeit immer schärfer.

Im Anfange hatte ich die Enden der Elektroden durch einen aus Glasstäbchen gefertigten Halter in fester Entfernung gehalten, doch liess ich denselben später herausnehmen, da an demselben besondere Lichterscheinungen sich zeigten, sodass die Aluminiumplättchen in der vertical stehenden Röhre frei herabhingen. Durch leichte Schläge gegen die Röhre konnte man so die Enden der Elektroden bewegen, sodass sie sich bald voneinander entfernten, bald einander näher kamen, und man konnte hierbei bei unsymmetrischer Zuleitung ganz besonders gut eine wellenartige Verschiebung der hellen Linie beobachten.[1]) —

Mir scheint nun ganz besonders nach den unter 3. beschriebenen Versuchen für eine erste Klärung der Verhältnisse die einfache Vorstellung zweckmässig, dass sich die Hertz'schen Schwingungen in den Elektroden fortsetzen und dass die negative Elektricität von den stärker schwingenden Stellen leichter abströmt, als von den schwächer schwingenden. Was in der gewöhnlichen Atmosphäre erst die ultravioletten, die Röntgen- und Becquerelstrahlen vermögen, das vermögen in dem zu 0,3—0,7 mm Druck evacuirten Raume bereits die gewöhnlichen Hertz'schen Schwingungen, wie sie von den Funken der Influenzmaschine erzeugt werden.

München, Physik. Institut der Universität, Februar 1901.

1) Der Grund der Verschiebung bei der Bewegung der Elektroden ist hier die Aenderung der Abstände der einzelnen Teile der beiden Elektroden.

(Eingegangen 4. März 1901.)

## 7. *Die innere Reibung von Argon und ihre Aenderung mit der Temperatur*[1]; von Hugo Schultze.

(Mitgeteilt aus dem Physikalischen Institut zu Halle a/S.)

(Hierzu Taf. I.)

---

### Einleitung.

Lord Rayleigh bestimmte den *Reibungscoefficienten des Argons*[2], bezogen auf trockene atmosphärische Luft, bei gewöhnlicher Temperatur zu 1,21.[3]

Sein Apparat bestand aus zwei durch eine enge Capillare von 1 m Länge verbundenen Gaspipetten mit Quecksilbermanometern; alle Apparatteile in freier Luft. Beobachtet wurde unter Constanthaltung des Druckes mittels der Gaspipetten die Zeit, in der etwa 100 ccm des Gases bei geringem Ueberdruck aus einem der beiden geteilten cylindrischen Gasbehälter in den anderen übertraten.

Bei dieser Anordnung möchten die Temperaturschwankungen der in freier Luft befindlichen Capillare und der Messgefässe zu merklichen Fehlern Anlass geben. Auch wird die Druckmessung mit einfachen Quecksilbermanometern sowie die Volumenmessung des durchgetretenen Gases mittels der geteilten cylindrischen Glasgefässe keine grosse Genauigkeit bieten.

Es erscheint darnach eine neue Bestimmung des Reibungscoefficienten von Argon wünschenswert. Da überdies bei Argon, als einatomigem Gase, die Aenderung des Reibungscoefficienten mit der Temperatur von grösserem Interesse für die Gastheorie ist als sein Absolutwert, so habe ich auf Anregung und mit freundlicher Unterstützung des Hrn. Prof. Dr. Dorn im Wintersemester 1899/1900 und im Sommersemester 1900 die Reibung des Argons bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

---

1) Auszug aus einer Hallenser Dissertation (1901), in der über verschiedene Einzelheiten nähere Angaben zu finden sind.

2) Lord Rayleigh, Phil. Trans. **186** A. p. 187 ff. 1895.

3) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **59**. p. 206. 1896; Report of the British Association (Ipswich) p. 609. 1895.

Während meiner Untersuchung hat Lord Rayleigh, indem er $\eta_{\vartheta^0} = \eta_{0^0} (1 + \alpha \vartheta)^n$ setzte, den Exponenten $n$ zwischen 15° und 100° bestimmt, und zwar zu 0,815.[1]) Sein Argon war auf 1—2 Proc. rein. Da er mit fallendem Druck[2]) und ohne Vorwärmeröhren an der Capillare arbeitet, bestehen Zweifel über die Temperatur des Gases.

In der vorliegenden Arbeit sind einerseits diese wie die oben angegebenen Fehlerquellen vermieden, andererseits ist der Temperaturcoefficient innerhalb weiterer Grenzen bestimmt worden.

## I. Plan der Untersuchung.

Zur Bestimmung des Reibungscoefficienten wurde die Transpirationsmethode benutzt.

Der Apparat musste ein genaues Arbeiten mit einem geringen Volumen des Gases (etwa 400 ccm) gestatten, in sich geschlossen und symmetrisch zur Capillare angeordnet sein und eine genaue Constanthaltung des Druckes ermöglichen.

## II. Beschreibung des Apparates.

Nach einer grossen Anzahl orientirender Vorversuche mit Luft, die mit einer einfacheren Anordnung angestellt wurden, erhielt der Apparat, in vielen Teilen unter Anlehnung an Breitenbach[3]), die auf Tafel I in etwa $^1/_{10}$ der natürlichen Grösse dargestellte endgültige Form.

Als Gasbehälter dienen auf jeder Seite zwei kugelförmige Gefässe $P$, $Q$ und $P'$, $Q'$, die durch eine Röhre $R$ bez. $R'$ von 4 cm Länge und 0,6 cm Weite miteinander verbunden sind. Die unteren Kugeln laufen je in eine Röhre von 0,6 cm lichter Weite aus, die sich in zwei die Hähne $B$ und $C$ bez. $B'$ und $C'$ tragende Zweige gabelt. Unterhalb der Hähne ist je ein Zweig capillar ausgezogen und dient zum Ablassen des Quecksilbers, von dem anderen, der sich etwa 30 cm nach unten erstreckt, führt je ein übersponnener langer Gummischlauch zu den Quecksilberbehältern $G$ und $G'$.

---

1) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **66.** p. 74. 1900.
2) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **148.** p. 203. 1873.
3) P. Breitenbach, Wied. Ann. **67.** p. 803 ff. 1899.

Von diesen ist jeder an einem hölzernen Schlitten befestigt, der in einer senkrechten Holzführung gleitet. Ueber ihm befindet sich ein zweiter Schlitten, der nach Feststellung durch die Schraube $F$ bez. $F'$ vermittelst einer Messingschraube von 0,2 cm Ganghöhe und 17 cm Länge ein langsames Verschieben des unteren Schlittens ermöglicht.

Jede der beiden Kugeln $P$ und $P'$ läuft nach oben in eine 0,6 cm weite Röhre aus, die sich zuerst in eine etwa 50 cm lange, 0,4 cm weite, mehrfach gewundene Vorwärmeröhre und dann in ein 0,6 cm weites **T**-Stück mit dem Hahn $A$ bez. $A'$ fortsetzt. Die hahnlosen Schenkel der **T**-Stücke stehen durch eingekittete Bleirohre, die mit Aetzkali gefüllten Röhren $H$ bez. $H'$ und die Hähne $D$ bez. $D'$ mit den Manometern in Verbindung, die anderen Schenkel durch eingekittete Bleirohre mit den Vorwärmeröhren der Capillare.

Als Manometer wurden, da grosse Empfindlichkeit wünschenswert, blosse Wassermanometer aber wegen der Absorption des Argons durch Wasser nicht in Frage kommen konnten, *Quecksilberwassermanometer* verwandt. Zwei unten durch ein **U**-Rohr verbundene cylindrische Glasgefässe von $4^1/_2$ cm lichter Weite und 5 cm Höhe tragen, das rechte einen 2 m langen, 0,5 cm weiten, das linke einen 80 cm langen, 0,2 cm weiten Schenkel. Beide Gefässe waren zur Hälfte mit Quecksilber und die obere Hälfte des rechten Gefässes, sowie ein Teil des darüberliegenden Glasrohres mit durch Fluoresceïn schwach gefärbtem Wasser gefüllt, das bei steigendem Druck an einer Scala in die Höhe stieg. Jeder der mit Wasser gefüllten Schenkel stand oben durch ein eingekittetes Bleirohr mit einem etwa 1 m tiefer liegenden **U**-Rohr $K$ bez. $K'$ in Verbindung, das mit wassergetränkten Bimssteinstücken gefüllt war. Die Bimssteinstücke waren zuvor, um etwaige schweflige Säure zu entfernen, längere Zeit in destillirtem Wasser gekocht worden. Als Scalen dienten je zwei sorgfältig aneinander gesetzte Spiegelstreifen von 5 cm Breite und je 100 cm Länge, auf die nach Bunsen mittels Stangenzirkels von einem mit der Teilmaschine hergestellten Originalmaassstabe eine Millimeterteilung abgetragen war. An jedem Manometer waren in einigem Abstande übereinander zwei Thermometer zur Bestimmung der Temperatur der Wassersäulen angebracht.

Geaicht wurden die Manometer in Intervallen von 5—10 cm der Teilung durch Vergleichen mit einem Quecksilbermanometer, dessen sehr nahe aneinanderliegenden Schenkel 1,5 cm lichte Weite hatten. Die Höhendifferenz der Kuppen wurde mittels des Kathetometers auf $^1/_{50}$ mm genau gemessen. Die abgelesenen Manometerstände erhielten eine Temperaturcorrection auf Grund einer besonders entwickelten Formel.

Die angegebenen Manometer gestatten ein sehr genaues Arbeiten.

1. Es steigt, wie auch praktisch durch Auftragen der Quecksilberdrucke und der entsprechenden Höhen auf Coordinaten nachgewiesen wurde, wegen der cylindrischen Form der Behälter und der Röhren die Wassersäule vollständig proportional dem Drucke, sodass man zwischen je zwei geaichten Stellen des Manometers ohne Beschränkung der Genauigkeit interpoliren kann.

2. Die mit ausgekochten Bimssteinstücken gefüllten U-Rohre an den Manometern verhindern, wie fortdauernde Beobachtungen bei den Versuchen mit Luft ergaben, merklich ein Verdunsten des Wassers, sodass man für jede Versuchsreihe mit Argon, die 3—4 Tage in Anspruch nahm, eine kurz vorher gemachte Graduirung ohne merklichen Fehler zu Grunde legen konnte.

3. Bei Versuchen mit Luft, wo man zu Beginn jedes Versuches durch Oeffnen der Manometer nach aussen die dem Druck des Barometers entsprechende Stellung der Wassersäule ablesen konnte, war es wegen der cylindrischen Form aller Teile möglich, die vor längerer Zeit für eine andere $O$-Lage gemachte Manometergraduirung auf die neue $O$-Lage zu transformiren.

Ist nämlich $h$ die bei der Graduirung vorhandene, $h_1$ eine spätere $O$-Lage, so entspricht einer Angabe $h'$ des Manometers, der für den $O$-Punkt $h$ ein Quecksilberdruck $P$ äquivalent ist, für den Nullpunkt $h_1$ ein Druck:

$$X = \frac{h' - h_1}{h' - h} P.$$

Die Gasbehälter $P$, $P'$ und $Q$, $Q'$ befanden sich, um während der Dauer eines Versuches möglichst constante Temperatur zu haben, je in einem doppelwandigen, mit Wasser ge-

füllten Kasten aus Messingblech. Dieser war umgeben von einem zweiten ebenfalls mit Wasser gefüllten Messingkasten, der das an jeden Behälter sich anschliessende Schlangenrohr umschloss. Zur Ablesung der in die inneren Kästen getauchten Thermometer waren Glasscheiben in den vorderen Wänden der Kästen angebracht.

An die Capillare schlossen sich an beiden Enden Vorwärmeröhren von 0,4 cm lichter Weite. Sie waren auf der einen Seite zweimal, auf der anderen Seite dreimal gebogen und 100 bez. 150 cm lang. Zur Befestigung der Capillare samt den Vorwärmeröhren waren die Enden der letzteren in zwei Durchbohrungen einer starken Messingscheibe mit Ueberwurfschrauben, die mit Asbest gedichtet wurden, eingesetzt. In einer dritten Durchbohrung der Messingscheibe befand sich, in derselben Weise befestigt, ein Thermometer.

Ausserdem trug die Messingscheibe auf der Peripherie drei Durchbohrungen, die über drei entsprechende Schrauben des Siedeapparates geschoben werden konnten. Dicht aufgesetzt wurde die Scheibe auf das Temperaturgefäss, indem nach Zwischenlegung eines Ringes aus Asbestpappe die zu den drei Schrauben gehörigen Schraubenmuttern fest aufgeschraubt wurden.

Zur Herstellung eines Wasserbades von 15° diente bei den Versuchen mit Luft ein einfacher Weissblechcylinder von 70 cm Höhe und 10 cm Weite. Die die Capillare tragende Messingscheibe, die etwas über 10 cm Durchmesser hatte, wurde auf den Rand des Gefässes aufgelegt.

Bei den Versuchen mit Argon bei gewöhnlicher Temperatur wurde, da nach Füllung des Apparates mit dem Gase ein Wechseln des Temperaturgefässes unmöglich war, der unten beschriebene Siedeapparat mit Wasser angefüllt.

Zur Herstellung der Temperaturbäder von 100° und 183° diente der auf Tafel I angegebene Siedeapparat aus hartgelötetem Kupferblech. Der untere Teil hat einen Durchmesser von 25 cm und eine Höhe von 10 cm. Der darüber befindliche doppelwandige Cylinder ist 60 cm hoch und innen 6 cm weit. Die Dämpfe strömen durch die Löcher bei *a* in den Mantel, verdichten sich im Rückflusskühler *b* und treten als Flüssigkeit durch die Röhre *e* in den inneren Raum des Apparates zurück.

Ueber den doppelwandigen Cylinder ist zur Verminderung er Wärmestrahlung ein innen mit Asbestpappe ausgekleideter, ussen hochglanzpolirter Messingcylinder geschoben.

Zum vollständigen Schutze der übrigen Apparatteile vor Värmestrahlung diente der den Siedeapparat von drei Seiten mgebende, beiderseits mit Stanniol bekleidete Pappschirm *S*.

Um den Apparat evacuiren und mit Gas füllen zu können, tzt sich an den Hahn *E* ein T-Stück, dessen einer Schenkel urch Bleirohr und dickwandigen Gummischlauch mit dem Iahn *E'* und dessen anderer Schenkel durch eingekittetes Bleiohr mit der Quecksilberluftpumpe und dem Gasometer in 'erbindung gebracht werden kann.

Um Anfang und Ende der Versuche zur genauen Zeitblesung zu markiren, diente eine gewöhnlicher Klingelapparat, essen Schaltung aus Tafel I erhellt.

### III. Vorbereitung des Apparates zu den Versuchen.

Alle Glasteile des Apparates wurden nach folgendem von er *Physikalisch-Technischen Reichsanstalt* angegebenen Recept[1]) ereinigt:

1. Benzin, absoluter Alkohol (zur Beseitigung von Fett) Perlen langsam durchgesaugt, 2. Königswasser, 3. überangansaures Kali, 4. Wasser (längere Zeit), 5. trockene Luft uittels Strahlpumpe mehrere Stunden) durchgesaugt.

Nach jeder der ersten Operationen wurde mit destillirtem 'asser gespült.

Die Capillare wurde nach Anschmelzen von kurzen Glashren an jeder Seite sorgfältig gereinigt und getrocknet; dann urden die ebenso behandelten Vorwärmeröhren angeschmolzen. as Glasblasen geschah durch ein Chlorcalciumrohr.

Die Glashähne wurden mittels einer Mischung von Wachs ıd Vaselin gedichtet.

An den Kittstellen wurde das Bleirohr, das sich gerade das Glasrohr hineinschieben liess, mit Siegellack eingekittet ıd darüber Klebwachs fest angedrückt. Siegellack allein hält leicht feine Sprünge, hält daher allein nicht dicht.

---

1) Zeitschr. f. Instrumentenk. 16. p. 143. 1896.

Der Apparat wurde durch längeres Stehenlassen bei Unter- wie bei Ueberdruck auf die Dichtigkeit aller Teile geprüft. Nachdem solche erreicht war, wurde der Apparat zuerst durch mehrmaliges Einsaugen trockener Luft durch Heben und Senken der Quecksilberbirnen, dann im Laufe der Versuche verschiedentlich durch Auspumpen mit der Geissler'schen Quecksilberpumpe und langsames Wiedereinlassen trockener Luft getrocknet.

Zwei mit Natronkalk und Phosphorpentoxyd gefüllte Trockenröhren mit davorgelegtem Watterohr befanden sich während der Versuche mit Luft beständig vor dem freien Schenkel des T-Stückes unter *E*.

Die Prüfung auf Dichtigkeit wurde im Laufe der Untersuchungen verschiedentlich wiederholt.

Die Manometer wurden, abgesehen von mehreren Graduirungen bei den Vorversuchen zur Feststellung der Genauigkeit der Manometerangaben, einmal zu Anfang und einmal während der Versuche mit Luft, sowie je einmal vor den beiden Versuchsreihen mit Argon graduirt.

Die Angaben des Quecksilbermanometers wurden auf 0° reducirt. Die Barometerablesungen wurden corrigirt. Zur Zeitmessung diente bei den Versuchen mit Luft ein Fünftelsecunden zeigender, durch Vergleichen mit einer Normalpendeluhr geaichter *Chronograph*, bei den Versuchen mit Argon ein halbe Secunden schlagender *Chronometer*.

Die *Thermometer* für gewöhnliche Temperaturen, mit Ausnahme der an den Manometern angebrachten, bei denen es nur auf relative Angaben zu den Ablesungen bei den Graduirungen ankam, und bei denen grosse Genauigkeit nicht erforderlich war, wurden im Wasserbade mit dem hier calibrirten *Normalthermometer des Institutes* verglichen.

Die Siedetemperatur des Wassers wurde bei den Versuchen mit Luft aus dem Barometerstand bestimmt.

Bei den Versuchen mit Argon wurde der Siedepunkt des Wassers an einem Thermometer abgelesen, dessen Siedepunkt kurz vorher mittels der Cavendishröhre aus dem Barometerstand ermittelt war.

Die Siedetemperatur des Anilins wurde an zwei in der *Physikalisch-Technischen Reichsanstalt* geaichten Stabthermometern abgelesen.

### IV. Ausmessung der Capillare.

Zu den endgültigen Messungen wurde durch Calibriren mit Quecksilberfäden und mikroskopische Messungen aus einer Anzahl von Capillaren ein etwa 55 cm langes Stück einer sehr engen Capillare von ziemlich gleichmässigem Caliber und kreisförmigem Querschnitt ausgewählt.

Die Capillare erhielt, um später ohne Aenderung ihrer Dimensionen die Vorwärmeröhren ansetzen zu können, an jedem Ende ein etwa 6 cm langes Stück 0,4 cm weites Glasrohr angeschmolzen.

Die Ausmessung geschah nach folgendem Gesichtspunkte. Bei gleichmässigem Caliber würde der Quotient $L/R^4$ dem „Reibungswiderstand" entsprechen, falls $L$ die Länge, $R$ den Radius der Capillare bedeutet. Bei ungleichmässigem Caliber ist statt dessen zu setzen $\sum l/r_s^4$, wenn man nämlich annimmt, dass für die kleine Länge $l$ der Radius $r_s$ merklich constant ist. Der reciproke Wert des „Reibungswiderstandes" ergiebt das in der Formel für den Reibungscoefficienten vorkommende $R^4/L$.

Nicht weit von den beiden Schmelzstellen wurden auf der Capillare mit Flusssäure die Marken I und II eingeätzt, deren Entfernung mittels horizontal gelegten Kathetometers unter Vergleichung mit einem von dem *Normal-Aichamt* von Millimeter zu Millimeter geaichten Normalmaassstab aus Messing mit eingelegter Silberteilung mikroskopisch bestimmt wurde. Die Temperatur des Maassstabes wurde an einem daneben gelegten corrigirten Thermometer abgelesen.

Sodann wurde die Capillare ebenfalls mit horizontal gelegtem Kathetometer unter steter Controle der Temperatur mittels eines Quecksilberfadens von nicht ganz 2 cm Länge von 2 zu 2 cm calibrirt. Die Marken I und II lagen innerhalb des calibrirten Teiles; die Lage der Marke II wurde mit abgelesen.

Nach Reduction der Längen des Calibrirungsfadens auf ein und dieselbe Temperatur wurde die Calibrirung mit Angabe der Marke II auf Millimeterpapier aufgetragen. Die reducirten Längen des Fadens an den einzelnen Stellen waren:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1,919 | 1,922 | 1,929 | 1,929 | 1,922 |
| 1,933 | 1,954 | 1,967 | 1,969 | 1,965 |
| 1,966 | 1,956 | 1,948 | 1,952 | 1,950 |
| 1,943 | 1,932 | 1,921 | 1,920 | 1,918 |
| 1,917 | 1,915 | 1,919 | 1,923 | 1,918 |
| 1,916 | | | | |

Die Capillare wurde dann zweimal mittels eines möglichst langen Quecksilberfadens, dessen Lage auf Marke II bezogen wurde, ausgewogen.

Die Längenmessungen wurden unter den angegebenen Maassregeln vorgenommen, die Menisken berücksichtigt (Formel vgl. unten).

Die Masse jedes Quecksilberfadens wurde durch Doppelwägungen, zur Controle zum Teil an zwei Waagen, unter Berücksichtigung des Luftauftriebes im geschlossenen Wägeglas bestimmt. Die $O$-Lagen wurden vor und nach jeder Wägung bestimmt, das Wägeglas vor jeder Wägung mit einem Leinentuch gut abgerieben und zur Zerstörung etwaiger elektrischer Ladungen leicht durch eine Spiritusflamme gezogen. Angegriffen wurde das Wägeglas, um Niederschlag von Feuchtigkeit zu vermeiden, mit Lederhandschuhen. Nach jedem Oeffnen des Waagekastens wurde mit den Beobachtungen einige Minuten gewartet.

So erhielt man für zwei genau bestimmte Stücke der Capillare einen mittleren Radius nach der Formel

$$r = \sqrt{\frac{1}{\pi\,[l - \frac{1}{3}(h + h')]}\left[m\,(1 + 0{,}000181\,t)\,0{,}07355 - \pi\,\frac{h^3 - h'^3}{6}\right]},$$

wo $h$ und $h'$ die Höhe der Menisken, $l$ die Länge, $m$ die Masse, $t$ die Temperatur des Quecksilberfadens bedeutet.

Von jeder Auswägung wurde die Länge des Quecksilberfadens, vermindert um $^1/_3$ der Höhe des Meniskus an jedem Ende, in die Calibrirung eingetragen, sie möge mit $L$ bezeichnet werden. $l_1, l_2, \ldots l_n$ seien die hintereinander abgelesenen Längen des Calibrirungsfadens, der, wie schon erwähnt, im Mittel um je $\lambda = 2$ cm verschoben wurde. Sind $q_1, q_2, \ldots q_n$ die mittleren Querschnitte der den Fäden $l_1, l_2, \ldots l_n$ entsprechenden, $\lambda$ cm langen Stücke der Capillare, so müssen,

da das Volumen $v$ des Calibrirungsfadens bei ein und derselben Temperatur constant ist, die Gleichungen bestehen:

$$v = l_1 q_1 = l_2 q_2 = \ldots = l_n q_n, \tag{1}$$

woraus

$$q_1 = \frac{v}{l_1}, \quad q_2 = \frac{v}{l_2}, \quad \ldots q_n = \frac{v}{l_n}. \tag{2}$$

$L$ umfasse ausser den zu $l_\nu, l_{\nu+1}, \ldots l_\mu$ gehörigen $\lambda$, die Teile $\lambda_{\nu-1}$ und $\lambda_{\mu+1}$ der zu $l_{\nu-1}$ und $l_{\mu+1}$ gehörigen $\lambda$, dann ist das Volumen des zur Auswägung benutzen Quecksilberfadens

$$V = r^2 \pi L = \lambda_{\nu-1} q_{\nu-1} + \lambda q_\nu + \ldots \lambda q_\mu + \lambda_{\mu+1} q_{\mu+1},$$

woraus unter Benutzung der Gleichungen (2) folgt:

$$V = v\left[\frac{\lambda_{\nu-1}}{l_{\nu-1}} + \frac{\lambda}{l_\nu} + \frac{\lambda}{l_{\nu+1}} + \ldots + \frac{\lambda}{l_\mu} + \frac{\lambda_{\mu+1}}{l_{\mu+1}}\right]. \tag{3}$$

Hieraus ist $v$ berechenbar. Es ergab sich im Mittel

$$v = 0{,}000\,347\,70 \pm 9 \text{ ccm}.$$

Mit Benutzung von $v$ folgt weiter

$$q_1 = \frac{v}{l_1}, \quad q_2 = \frac{v}{l_2}, \quad \ldots q_n = \frac{v}{l_n}$$

und, indem

$$q_1 = r_1^2 \pi, \quad q_2 = r_2^2 \pi, \quad \ldots \quad q_n = r_n^2 \pi, \tag{4}$$

die Radien $r_1, r_2, \ldots r_n$ für die verschiedenen Caliberintervalle

Für den „Reibungswiderstand“ folgt zunächst für das Stück der Capillare zwischen den beiden Marken:

$$\frac{\lambda_1}{r_1^4} + \frac{\lambda}{r_2^4} + \frac{\lambda}{r_3^4} + \ldots + \frac{\lambda}{r_{n-1}^4} + \frac{\lambda_n}{r_n^4},$$

wo $\lambda_1$ und $\lambda_n$ die analoge Bedeutung für die Marken I und II haben, wie in (3) $\lambda_{\nu-1}$ und $\lambda_{\mu+1}$ für die Enden des Quecksilberfadens. Die Summe der angegebenen Terme ist:

$$157\,969 \,.\, 10^5.$$

Die Stücke ausserhalb der Marken wurden auf der Teilmaschine mittels Mikroskopes mit Ocularschraubenmikrometer ausgemessen. Das Fadenkreuz des Oculars wurde auf die Marke I bez. II eingestellt, der Schlitten der Teilmaschine um je $\Delta = 0{,}02$ cm verschoben und am Ende jeder Verschiebung der scheinbare Durchmesser, $d_1, d_2, \ldots d_n$, in Scalenteilen des

Ocularmikrometers ausgemessen. Die wirklichen Durchmesser sind dann

$$\frac{1}{N} d_1, \quad \frac{1}{N} d_2, \ldots \quad \frac{1}{N} d_n,$$

falls $N$ den Brechungsindex des Glases bedeutet und das Verhältnis des äusseren Durchmessers der Capillare zum inneren nicht kleiner ist als $N$. Da diese letzte Bedingung für die ausgemessenen Stücke sicher erfüllt war, so verhält sich einfach

$$\frac{d_1}{d_s} = \frac{r_1}{\varrho_s},$$

woraus

$$\varrho_s = \frac{d_s}{d_1} r_1. \tag{5}$$

$r_1$ ist aber durch die Länge des Calibrirungsfadens in der Gegend der Marke I bez. II durch die Gleichungen (2) und (4) angenähert bestimmt, unter der Annahme nämlich, dass für diese kleine Länge das Caliber der Capillare gleichmässig ist. Damit bekommen wir die einzelnen $\varrho_s$ in absolutem Maass und daraus für jedes Ende der Capillaren eine Reihe von Termen

$$\frac{\varDelta}{\varrho_1^4}, \quad \frac{\varDelta}{\varrho_2^4}, \ldots \quad \frac{\varDelta}{\varrho_s^4}, \ldots \quad \frac{\varDelta}{\varrho_n^4}.$$

Die Summe dieser Terme ist jenseits von Marke I

$$1061 \,.\, 10^5$$

und jenseits von Marke II

$$833 \,.\, 10^5$$

Addirt man diese Summen zu dem vorher bestimmten „Reibungswiderstand" zwischen den Marken, so ergiebt sich der „Reibungswiderstand"

$$\frac{L}{R^4} = 159863 \,.\, 10^5$$

für die ganze Capillare, woraus das gesuchte $R^4/L$ bestimmt ist.

Zu bemerken ist, dass die Capillare jenseits der beiden Marken zunächst cylindrisch blieb; die Summe der Terme $\varDelta/\varrho^4$ von der Stelle an, wo die kegelförmige Erweiterung eintrat, war für beide Enden zusammen

$$418 \,.\, 10^5,$$

also $^1/_{382}$ vom ganzen „Reibungswiderstand".

Die Rechnung ergab:

$$\log \frac{R^4}{L} = 0{,}79675 - 11$$

für eine mittlere Temperatur der Capillare von 14,0°.

Bei den Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur ist deshalb die Correction wegen Ausdehnung des Glases ohne Bedeutung, bei den Versuchen bei höheren Temperaturen ist die Correction angebracht. Der cubische Ausdehnungscoefficient des Glases wurde nach Dulong und Petit gesetzt:

$$3\,\alpha = 0{,}000025 \text{ von } 0^\circ \text{ bis } 100^\circ$$

$$3\,\alpha = 0{,}000027 \text{ von } 100^\circ \text{ bis } 200^\circ.$$

Setzt man die Gesamtlänge der Capillare gleich dem Abstande $L'$ der Marken, vermehrt um die Summe sämtlicher $\Delta$, d. i.

$$L = 52{,}541 \text{ cm},$$

so bekommt man aus $R^4/L$ den mittleren Radius für die ganze Capillare:

$$R = 0{,}0075717 \text{ cm}.$$

Nach O. E. Meyers[1]) Versuchen soll mindestens

$$\frac{L}{2\,R} = \frac{3000}{1}$$

sein, damit das Poiseuille'sche Gesetz für Gase sicher gilt. Im vorliegenden Falle ist

$$\frac{L}{2\,R} = 3469{,}6.$$

### V. Ausführung der Versuche.

Der Apparat wurde mit Luft bez. Argon so gefüllt, dass bei Atmosphärendruck der Spiegel des Sperrquecksilbers auf der einen Seite im unteren Teile der Kugel $Q$ bez. $Q'$, auf der anderen Seite etwa in der Mitte der Kugeln $Q'$ bez. $Q$ stand. Dann wurden die Hähne $E$ und $E'$ geschlossen. Nachdem der Apparat einige Zeit zur Erlangung einer constanten Temperatur stehen gelassen war, begannen die Versuche. Der Hahn $A$ bez. $A'$, je nachdem das Gas von der rechten Seite des Apparates zur linken oder umgekehrt gedrückt werden

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 148. p. 44. 1873.

sollte, wurde geschlossen und durch Heben der Quecksilberbehälter $G$ und $G'$ auf jeder Seite Druck gegeben, und zwar auf der Seite, wo der Hahn $A$ bez. $A'$ geschlossen war, ein Druck etwas höher als der gewünschte, auf der anderen etwas niedriger als der gewünschte. Das Sperrquecksilber füllte dann die Kugeln $Q$ und $Q'$ fast an. Die Druckdifferenz war bei allen Versuchen ziemlich constant gleich 8 cm Quecksilber. Nachdem das Temperaturbad für die Capillare hergestellt und das Wasser in den Temperaturkästen der Gasbehälter durch Durchblasen von Luft mittels Gummigebläses auf gleichmässige Temperatur gebracht war, wurde der Hahn $A$ bez. $A'$ geöffnet; der Druck auf der $A$ bez. $A'$ entsprechenden Seite fiel, der auf der anderen stieg allmählich. Sobald der gewünschte Druck auf jeder Seite erreicht war, wurde er durch Heben bez. Senken der Füllkugeln mittels der Messingschrauben constant gehalten, was sich sehr genau ausführen liess, weil das Gas durch die sehr enge Capillare schon bei niederer Temperatur äusserst langsam strömte. Der Beginn des Klingelns bezeichnete bei richtiger Schaltung den Augenblick, wo der Spiegel des Sperrquecksilbers den Contact $p_3$ bez. $p'_3$ erreichte und damit den Beginn des Versuches. Mit diesem Moment wurde der Chronograph in Gang gesetzt oder später, bei Verwendung des Chronometers, der damit zusammenfallende halbe Secundenschlag gemerkt, was bei lautem Zählen der halben Secunden vom zweiten Beobachter leicht controlirt werden konnte. Nach Verlauf von 15—20 Min., später von 40—70 Min. wurde unter Hemmung des Chronographen, oder später bei einem bestimmten Secundenschlag des Chronometers der Hahn $B$ bez. $B'$ geschlossen und damit der Versuch beendet. Bei entsprechender Stellung der Umschalter zeigte das Aufhören des Klingelns die erfolgte Unterbrechung an.

Das in $P$ bez. $P'$ eingetretene Quecksilber wurde durch Oeffnen des Hahnes $C$ bez. $C'$ in ein Wägeglas abgelassen und gewogen. Den Zeitpunkt, wo der Contact $p_3$ bez. $p'_3$ vom Quecksilber verlassen wurde, gab wieder der Klingelapparat an.

Die Temperaturen an den Manometern und die Temperaturen der Temperaturbäder wurden zu Anfang und zu Ende jedes Versuches, die des Siedeapparates von 5 zu 5 Min. abgelesen.

Der Barometerstand wurde sofort nach jedem Versuch bestimmt.

Mit Ausnahme der ersten Versuche mit Luft, wurde das im Apparat befindliche Gas abwechselnd von einer Seite zur anderen gedrückt.

Die Constanthaltung des Druckes auf der einen Seite wurde vom Institutsmechaniker Hrn. Böckel, bei einigen Versuchen von Hrn. cand. math. Lindemann besorgt.

### VI. Theorie und Berechnung der Versuche.

Für die Strömung eines Gases durch Capillarröhren findet O. E. Meyer[1]) aus den Stokes'schen Gleichungen die angenäherte Formel:

$$V_1 = \pi t \frac{p_1'^2 - p_2'^2}{2.8.L\eta p_1'} R^4 \left[1 + \frac{4\zeta}{R}\right],$$

worin $p_1'$ den Druck am Anfang der Röhre, $V_1$ das unter diesem Drucke gemessene durchgeströmte Volumen, $p_2'$ den Druck am Ende der Röhre, $R$ den Radius, $L$ die Länge der Capillare, $t$ die Strömungszeit, $\eta$ den Reibungscoefficienten und $\zeta$ den Gleitungscoefficienten bedeutet.

Hieraus ergiebt sich der Reibungscoefficient:

$$\eta = \pi t \frac{p_1'^2 - p_2'^2}{2.8.L V_1 p_1'} R^4 \left[1 + \frac{4\zeta}{R}\right].$$

Für die vorliegende Versuchsanordnung ist $p_1'$ gleich dem Barometerstand $P$ vermehrt um den Manometerdruck $p_1$ und ebenso $p_2' = P + p_2$, also:

$$\eta = \pi t \frac{p_1(2P + p_1) - p_2(2P + p_2)}{2(P + p_1)} \frac{R^4}{8 V_1 L} \left(1 + 4\frac{\zeta}{R}\right).$$

Ist die Temperatur des betreffenden Gasbehälters, bei der $V_1$ gemessen wird, $T$, die der Capillare $T'$, so ist vorstehender Ausdruck zu multipliciren mit

$$\frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha T'}.$$

Um $\eta$ im absoluten Maasse zu erhalten, hat man $t$ in Secunden, $R$ und $L$ in Centimetern auszudrücken. Die auf 0°

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 127. p. 263ff. 1866.

reducirten Quecksilberdrucke $P$, $p_1$, $p_2$ sind in Dynen/qcm umzurechnen. Es ist also zu setzen

$$p = Q h g,$$

wo $Q = 13{,}5957$ das specifische Gewicht des Quecksilbers bei $0^{\circ}$, $h$ die Höhe der betreffenden Quecksilbersäule in Centimetern bei $0^{\circ}$, $g = 981{,}14$ die Schwerebeschleunigung für *Halle* bedeutet.

$V_1$ ist in Cubikcentimetern auszudrücken; da es durch Quecksilber von der Temperatur $T$ ausgemessen ist, so ist:

$$V_1 = \frac{M(1 + 0{,}000181\,T)}{13{,}5957},$$

wo $M$ die in Gramm ausgedrückte Masse des Quecksilbers ist.

Für die vorliegende Versuchsanordnung gilt also die Formel:

$$\eta_{\text{abs.}} = \pi\, t\, \frac{[p_1(2P + p_1) - p_2(2P + p_2)]\, g\, 13{,}5957}{2(P + p_1)} \cdot \frac{R^4\, 13{,}5957}{L\, 8\, M(1 + 0{,}000181\, T)}\, \frac{(1 + \alpha\, T)}{(1 + \alpha\, T')} \left(1 + \frac{4\zeta}{R}\right).$$

Für Luft wurde als Gleitungscoefficient bei Zimmertemperatur der von Kundt und Warburg[1]) aus Schwingungsbeobachtungen gefundene Wert:

$$\zeta_p = 0{,}00001\, \frac{760}{p}\ \text{cm}$$

benutzt; bei 100 und 183° wurden die von Breitenbach[2]) bestimmten angenäherten Werte:

$$\zeta_p = 0{,}000013\, \frac{760}{p}\ \text{cm bei } 99{,}15^{\circ},$$

$$\zeta_p = 0{,}000012\, \frac{760}{p}\ \text{cm bei } 182{,}4^{\circ}$$

angesetzt.

Für Argon, dessen Gleitungscoefficient noch nicht bestimmt ist, wurde die moleculare Weglänge $L$, die theoretisch gleich $\zeta$ ist, in Rechnung gesetzt.

---

1) A. Kundt u. E. Warburg, Pogg. Ann. 155. p. 337 ff. u. p. 525 ff. 1875.

2) P. Breitenbach, Wied. Ann. 67. p. 826. 1899.

Sie ergiebt sich aus den Formeln der kinetischen Gastheorie:

$$\eta_{0^\circ} = 0{,}28531\, \varrho\, G\, L\text{[1]},$$

$$G^2 = 3\, p\, \frac{1}{\varrho}\text{[2]};$$

für Argon II, wo $\varrho = 0{,}0017787$ und $\eta_{0^\circ}$ (ohne Berücksichtigung der Gleitung) gleich $2104 \cdot 10^{-7}$, zu

$$L = 0{,}000010 \text{ cm}.$$

Für Argon I, wo $L$ um weniger als 1 Proc. grösser ist, wurde derselbe Wert angesetzt.

Bei der Correction für die Gleitung wurde der mittlere Druck $p$ in der Capillare nach Warburg[3]) mittels der Annäherungsformel bestimmt:

$$p = \frac{P_0}{1 + \frac{P_0 - p_0}{P_0}},$$

wo $p_0 = P + p_1$ bez. $P + p_2$ und $P_0 = P + p_2$ bez. $P + p_1$ die Drucke an den Enden der Capillare bedeuten.

Aus den einzelnen Versuchen wurde im Folgenden der Coefficient $\eta'$ ohne Berücksichtigung der Gleitung berechnet.

An dem Mittelwert $\eta'$ jeder Versuchsreihe wurde dann die Correction wegen des Gleitungscoefficienten angebracht:

$$\eta = \eta' \left(1 + \frac{4\, \zeta_p}{R}\right).$$

Als Drucke an den Enden der Capillare wurden die Mittelwerte der in jeder Versuchsreihe vorkommenden $P + p_1$ bez. $P + p_2$ angesetzt, was ohne weiteres geschehen konnte, weil die $P + p_1$ bez. $P + p_2$ untereinander nur wenig verschieden waren.

### VII. Versuche mit atmosphärischer Luft.

In folgender Tabelle gebe ich eine Zusammenstellung der Versuche mit Luft. In der ersten Columne ist angegeben, ob die Luft von rechts nach links ($R$), oder von links nach rechts ($L$) durch den Apparat gedrückt worden ist. Im ersten Falle

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl. p. 189 u. 56. 1899.

2) l. c. p. 24 u. 25.

3) E. Warburg, Pogg. Ann. 159. p. 400. 1876.

gelten die Ueberdrucke $p_1$ und $p_2$, im zweiten Falle $(p_2)$ und $(p_1)$. $P$ ist der corrigirte Barometerstand, $T'$ und $T$ sind die corrigirten Temperaturen der Capillare und des betreffenden Gasbehälters; $t$ ist die (eventuell corrigirte) Zeit in Secunden, $M$ ist die Masse der dem verdrängten Luftvolumen äquivalenten Quecksilbermenge bei $T^0$. In den beiden letzten Columnen stehen die Werte der mit $10^7$ multiplicirten Reibungscoefficienten, $\eta' 10^7$ ohne, $\eta\, 10^7$ mit Berücksichtigung der Gleitung.

Die Versuche bei 15,0° zeigen wegen zu kurzer Beobachtungszeit mehrfach eine mittlere Abweichung von über $^1/_2$ Proc. Der Mittelwert wird wegen der grossen Anzahl der Versuche doch merklich richtig sein.

Die Luft war durch den in den Trockenröhren vor $E$ befindlichen Natronkalk von Kohlensäure befreit. (Vgl. Tabelle p. 157.)

### VIII. Darstellung von Argon.

Das Argon wurde bis auf eine letzte Operation im wesentlichen nach der von **Ramsay** und **Travers**[1]) gegebenen Methode dargestellt.

„Die Absorption des Sauerstoffs und Stickstoffs wurde in drei Stufen ausgeführt. In der ersten wurde der Sauerstoff durch metallisches Kupfer entfernt; in der zweiten wurde der Stickstoff zweimal über metallisches Magnesium geführt; in der dritten wurde das nun an Argon reiche Gas durch Ueberleiten über eine rotglühende Mischung von Magnesium und wasserfreiem Kalk von den Resten des Stickstoffs und durch rotglühendes Kupferoxyd von Wasserstoff befreit."

Es wurden zwei Portionen Argon dargestellt.

Eine wesentliche Abänderung gegen **Ramsay** und **Travers** wurde bei der II. Argondarstellung in der dritten Stufe eingeführt. Um eine vollständige Absorption des Stickstoffs sicher zu erreichen, wurde eine Anordnung getroffen, die gestattete, das Argon mit Hülfe zweier Gaspipetten mehrmals in gleichem Sinne durch den Apparat zu treiben.

Es wurde zu diesem Zwecke ein Glasröhrensystem mit [illegible] der in der Fig. 1 angegebenen [illegible] das Gas von Gas-

1) [illegible] Zeitschr. f. phys. Chem. 28. [illegible]

| | $T'$ | $T$ | $p_1 (p_2)$ | $p_2 (p_1)$ | $P$ | $t$ | $M$ | $\eta' 10^7$ | $\eta 10^7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *R* | 15,0 | 13,6 | 2,971 | 10,994 | 75,296 | 924,4 | 173,85 | 1799 | — |
| *R* | 15,0 | 13,7 | 2,970 | 10,993 | 75,296 | 920,2 | 172,80 | 1802 | — |
| *R* | 15,0 | 14,0 | 2,970 | 10,998 | 74,838 | 924,8 | 173,54 | 1802 | — |
| *L* | 15,0 | 13,6 | 2,953 | 10,939 | 74,911 | 927,2 | 174,39 | 1790 | — |
| *L* | 15,0 | 11,7 | 2,954 | 10,947 | 75,183 | 922,9 | 172,30 | 1794 | — |
| *L* | 15,0 | 12,1 | 2,950 | 10,948 | 75,443 | 922,6 | 171,36 | 1807 | — |
| *L* | 15,0 | 13,2 | 2,943 | 10,947 | 75,847 | 924,6 | 172,83 | 1804 | — |
| *R* | 15,0 | 13,5 | 2,979 | 10,995 | 74,912 | 924,9 | 172,79 | 1808 | — |
| *L* | 15,0 | 14,3 | 2,945 | 10,944 | 74,648 | 908,8 | 170,19 | 1805 | — |
| *R* | 15,0 | 14,8 | 2,979 | 10,992 | 75,414 | 929,3 | 174,74 | 1804 | — |
| *L* | 15,0 | 14,9 | 2,953 | 10,940 | 75,414 | 926,6 | 172,98 | 1812 | — |
| *L* | 15,0 | 15,8 | 2,944 | 10,946 | 75,072 | 923,3 | 173,53 | 1808 | — |
| *L* | 15,0 | 11,8 | 2,956 | 10,953 | 75,083 | 908,9 | 169,65 | 1796 | — |
| *R* | 15,0 | 11,9 | 2,990 | 10,996 | 75,331 | 920,2 | 171,91 | 1797 | — |
| *L* | 15,0 | 12,3 | 2,946 | 10,995 | 74,986 | 908,3 | 169,44 | 1802 | — |
| | 15,0 | — | 2,960 | 10,965 | 75,178 | — | — | 1802 | 1811 [1] |
| *R* | 99,8 | 15,9 | 2,972 | 10,980 | 75,513 | 2882,3 | 346,59 | 2190 | — |
| *L* | 99,8 | 16,3 | 2,944 | 10,937 | 75,430 | 3001,1 | 360,75 | 2190 | — |
| *R* | 99,8 | 16,4 | 2,974 | 10,979 | 75,514 | 3001,6 | 359,32 | 2203 | — |
| *L* | 99,5 | 19,4 | 2,931 | 10,925 | 74,755 | 3001,1 | 363,90 | 2194 | — |
| *R* | 99,5 | 20,2 | 2,966 | 10,960 | 74,659 | 3002,3 | 365,64 | 2190 | — |
| | 99,7 | — | 2,957 | 10,956 | 75,174 | — | — | 2193 | 2208 |
| *R* | 182,7 | 20,3 | 2,976 | 10,961 | 75,057 | 3601,8 | 308,29 | 2551 | — |
| *L* | 182,6 | 20,0 | 2,929 | 10,936 | 74,952 | 3602,3 | 308,52 | 2554 | — |
| *R* | 183,2 | 19,6 | 2,977 | 10,962 | 75,232 | 3602,1 | 306,27 | 2560 | — |
| *L* | 183,2 | 20,3 | 2,930 | 10,930 | 74,965 | 3601,6 | 308,10 | 2554 | — |
| | 182,9 | — | 2,953 | 10,947 | 75,052 | — | — | 2555 | 2571 |

1) Nach **Breitenbach's** Bestimmung (Wied. Ann. **67.** p. 813. 1899) st, falls die Gleitung berücksichtigt wird:

$$\eta_{15^\circ} = 1816 . 10^{-7} .$$

Der von **Breitenbach** bestimmte Reibungscoefficient ist also etwa /₄ Proc. grösser als der von mir bestimmte. Vielleicht findet diese Abveichung bei **Breitenbach** eine Erklärung in der durch die Krümmung ler Capillare verursachten Deformation, die, wenn auch durch Messungen nit Quecksilberfäden nicht merklich nachweisbar, doch den „Reibungsviderstand" $L/R^4$ vergrössert haben mag; **Breitenbach** würde darnach $^4/L$ etwas zu gross angesetzt haben.

pipette I nach II gedrückt, so werden die Hähne *n* und *n'* geöffnet, *v* und *v'* geschlossen, wird das Gas von II nach I gedrückt, so werden *v* und *v'* geöffnet und *n* und *n'* geschlossen. Das Gas strömt dann beide Male in der Pfeilrichtung durch den Absorptionsapparat.

Um die letzten Spuren von Stickstoff, besonders aber etwaige Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff aus dem Argon

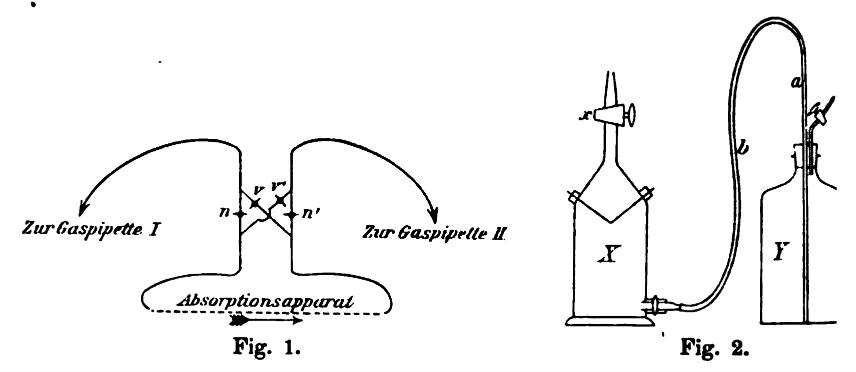



Fig. 1. Fig. 2.

zu entfernen, wurde dieses nach Zusatz von reinem Sauerstoff in der in der Fig. 2 angegebenen Funkflasche gefunkt.

Als Sperrflüssigkeit wurde nach Hempel[1]) eine Aetzkalilösung von 120 Gewichtsteilen Aetzkali (das Aetzkali *nicht mit Alkohol gereinigt*[2])) und 80 Gewichtsteilen destillirtem Wasser benutzt.

a) Erste Darstellung von Argon.

Aus der Lösung wurden vor Beginn der Operationen durch Evacuiren der darüker befindlichen Luft etwa absorbirte Gase ausgetrieben. Sodann wurde die in der Fig. 2 gegebene Anordnung hergestellt (*a* ist ein Glasrohr, *b* ein Kautschukschlauch) und durch Heben des Behälters *Y* die Funkflasche *X* bis zum Hahn *x* mit der Aetzkalilösung gefüllt. Nachdem das über dem Hahn befindliche Glasrohr mit destillirtem Wasser angefüllt war, wurde eine Portion reinen Sauerstoffs durch den Hahn *x* in die Flasche gedrückt.

Hierauf wurde das Argon aus der Gaspipette in die Funkflasche übergefüllt. Sämtliche Verbindungen wurden hierbei

1) W. Hempel, Gasanalyse, II. Aufl. p. 133.
2) l. c.

mit destillirtem Wasser angefüllt, sodass nur ein Minimum Luft in den Apparat kommen konnte.

Das Gasgemisch wurde an drei Tagen mittels Inductors für 60 cm Schlagweite mit Turbinenunterbrecher im ganzen etwa 9 Stunden bei $4^1/_2$ Amp. im Primärkreis gefunkt.

Der Sauerstoff wurde dann nach Zusatz von 20 g Pyrogallol in 60 g destillirtem Wasser zu der in der Funkflasche befindlichen Kalilauge durch 3 minutiges kräftiges Schütteln entfernt[1]) und das übrig bleibende Argon sofort in den Reibungsapparat gebracht (vgl. unten).

b) Zweite Darstellung von Argon.

Da Kalilauge, falls sie mit Luft in Berührung kommt, vielleicht etwas Stickstoff absorbirt und dieser dann unvermeidlich in kleinen Mengen in das darüber befindliche Argon übertritt, was bei der ersten Darstellung des Gases in der That geschehen war, wurde nach Entfernung absorbirter Gase aus derselben durch Evacuiren des darüber befindlichen Raumes längere Zeit ein starker Sauerstoffstrom hindurchgeleitet und in der Folge dafür gesorgt, dass die Lauge nur mit Sauerstoff in Berührung kam. Die Funkflasche wurde deshalb vor Füllung mit der Aetzkalilösung mit Sauerstoff, der, durch die untere Oeffnung eintretend, die Luft durch den Hahn hinaustrieb, längere Zeit behandelt.

Die Einbringung von reinem Sauerstoff in die Funkflasche geschah in der oben angegebenen Weise.

Zur Ueberfüllung des Argons aus der Gaspipette in die Funkflasche wurden der Capillaransatz der Gaspipette und die über dem Hahn $x$ befindliche Glasröhre der Funkflasche mittels zweier dickwandiger Schlauchstücke und eines T-Stückes, das durch einen Hahn mit der Toeplerpumpe in Verbindung stand, miteinander verbunden. Nach Evacuirung der Zuleitungen wurde der Hahn am T-Stück geschlosssen und das Gas aus der Pipette in den Funkapparat hinüber gedrückt.

Das Glasstück über dem Hahn $x$ war während des Funkens mit destillirtem, ausgekochtem Wasser angefüllt.

Gefunkt wurde etwa 7 Stunden bei $4^1/_2$ Amp. im Primärkreis.

---

1) W. Hempel, l. c.

Die Pyrogallollösung hatte vor der Benutzung längere Zeit unter dem Recipienten einer Luftpumpe gestanden.

Nach Absorption des Sauerstoffs wurde das übrig bleibende Argon sofort in die Gaspipette zurückgebracht.

### IX. Analyse des Argons.

#### a) Erstes Argon.

Die spectroskopische Untersuchung des nach Abschluss der ersten Versuchsreihe dem Reibungsapparat entnommenen Argons in der zuvor mit reinem Sauerstoff gespülten *Geissler*röhre ergab bei 7 mm Druck: *Argon, Quecksilberdampf, Spuren von Stickstoff.* Bei 2 mm Druck trat der *Stickstoff* fast ganz zurück.

Das erste Argon enthielt also etwas Stickstoff.

Eine unter Berücksichtigung aller nötigen Maassregeln vorgenommene Dichtebestimmung ergab 19,80, bezogen auf Sauerstoff gleich 16.

Nach Rayleigh[1]) wie nach Ramsay ist die Dichte des reinen, von Neon, Krypton etc. aber noch nicht befreiten Argons 19,94.

*Das vorliegende Argon enthält also etwa $2^1/_3$ Proc. Stickstoff.*

#### b) Zweites Argon.

Eine Dichtebestimmung des nach dem Funken in die Gaspipette gebrachten Argons ergab 19,89.

Da nicht ausgeschlossen war, dass noch etwas Sauerstoff in dem Gase enthalten war, wurde es vor Ueberfüllung in den Reibungsapparat über glühendes metallisches Kupfer geleitet.

Die spectroskopische Untersuchung einer nach Füllung des Reibungsapparates aus den Zuleitungsrohren entnommenen Quantität Argon ergab bei 10 mm Druck: *Argon, Quecksilberdampf* und *etwas Stickstoff.* Bei 3,5 mm Druck war *der Stickstoff nicht mehr zu bemerken.*

Die Dichtebestimmung des nach Abschluss der Reibungsversuche aus dem Reibungsapparat entnommenen Argons ergab 19,91.

*Das für die zweite Versuchsreihe verwandte Argon enthielt also nur etwas über $^1/_2$ Proc. Stickstoff.*

Die spectroskopischen Untersuchungen wurden von Hrn. Prof. Dorn ausgeführt.

---

1) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 59. p. 201. 1896.

### X. Füllung des Reibungsapparates mit Argon.

a) Zur ersten Versuchsreihe.

Die Funkflasche wurde durch dickwandige Schlauchstücke, ein T-Rohr, das durch einen Glashahn zur Quecksilkerhahnluftpumpe führte, ein mit Natronkalk und Phosphorpentoxyd gefülltes Trockenrohr und dünnes Bleirohr mit dem freien Schenkel des T-Stückes unter dem Hahn $E$ des Reibungsapparates in Verbindung gebracht. Apparat und Zuleitungen bis zum Hahn $x$ wurden bis unter $^1/_{10}$ mm Druck evacuirt, der Hahn des T-Stückes nach der Pumpe geschlossen und durch Oeffnen des Hahnes $x$ das Argon in den Apparat eingelassen, worauf die Hähne $E$ und $E'$ geschlossen wurden.

b) Zur zweiten Versuchsreihe.

Die das Argon enthaltende Gaspipette stand mit dem Reibungsapparat durch eine, glühenden Kupferdraht in kleinen Röllchen enthaltende schwer schmelzbare Glasröhre, eine Trockenröhre, den Hahn $A$ und die oben angegebenen Stücke in Verbindung. Das Kupfer war zuvor im Wasserstoffstrom gereinigt und vollständig zu Metall reducirt. Zunächst wurden bei geschlossenem Hahn $A$ der Apparat und die Zuleitungen bis $A$ mittels der Toeplerpumpe scharf evacuirt, der Apparat hierauf abgeschlossen und nach Oeffnen von $A$ die Verbindungen bis zum Hahn $a$ der Gaspipette ausgepumpt. Nachdem die Gasentwickelung in der glühenden Röhre aufgehört hatte, wurden die Hähne zum Apparat wieder geöffnet und das Ganze längere Zeit gut evacuirt. Hierauf wurde der zur Luftpumpe führende Hahn des T-Stückes geschlossen, durch vorsichtiges Oeffnen von $a$ das in langsamem Strom durch die Zuleitungsröhren in den Apparat gebracht und dieser nach genügender Füllung abgeschlossen. Etwaiger noch vorhandener Sauerstoff war auf diese Weise sicher aus dem Argon entfernt.

### XI. Versuche mit Argon.

Im Folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der beiden mit Argon angestellten Versuchsreihen. Hinter jeder Versuchsreihe sind die auf Luft bezogenen Relativwerte von $\eta$ angegeben. Kurz vor der Füllung des Reibungsapparates mit Argon mit Luft angestellte Versuche zur Prüfung des Apparates gaben gute Resultate. Bei der II. Versuchsreihe sind zwei

über 1 Proc. abweichende Versuche, bei denen irgend ein Fehler in der Zeit- oder Druckbestimmung vorlag, nicht mit angegeben.

Der von Lord Rayleigh bestimmte Relativwert des Reibungscoefficienten, 1,21, ist nur wenig kleiner als der von mir gefundene.

Höchst merkwürdig ist die Thatsache, dass bei dem mit $2^1/_3$ Proc. Stickstoff verunreinigten Argon der ersten Versuchsreihe bei gewöhnlicher Temperatur der Reibungscoefficient grösser ausfällt als bei dem nahezu reinen Argon der zweiten Versuchsreihe. Da atmosphärischer Stickstoff einen bedeutend kleineren Reibungscoefficienten hat, sollte man das umgekehrte erwarten.

Unter Benutzung der von mir bestimmten Reibungscoefficienten würde für *Argon* bei 0° sein:

| Atomgew. | Reib.-Coeff. | Weglänge | Stosszahl |
|---|---|---|---|
| 39,88 | $2104 \cdot 10^{-7}$ | $1,002 \cdot 10^{-5}$ | $3798 \cdot 10^{6}$ |

I. Versuchsreihe mit Argon.

| | $T'$ | $T$ | $p_1\,(p_2)$ | $p_2\,(p_1)$ | $P$ | $t$ | $M$ | $\eta'\,10^7$ | $\eta\,10^7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *L* | 17,5° | 18,4° | 2,954 | 10,949 | 75,995 | 2400 | 364,45 | 2236 | — |
| *R* | 17,6 | 18,7 | 2,986 | 10,993 | 75,002 | 2100 | 319,79 | 2235 | — |
| *L* | 18,2 | 18,9 | 2,953 | 10,949 | 75,062 | 2400 | 366,86 | 2220 | — |
| *R* | 18,3 | 19,2 | 2,986 | 10,991 | 75,086 | 2400 | 366,98 | 2223 | — |
| | 17,9° | — | 2,970 | 10,971 | 75,036 | — | — | 2229 | 2241 |
| *L* | 99,8° | 16,7° | 2,954 | 10,949 | 75,434 | 3600 | 347,14 | 2734 | — |
| *R* | 99,8 | 18,0 | 2,986 | 10,991 | 75,380 | 3600 | 349,86 | 2728 | — |
| *L* | 99,8 | 18,6 | 2,952 | 10,947 | 75,353 | 3600 | 350,23 | 2726 | — |
| *R* | 99,8 | 19,1 | 2,985 | 10,990 | 75,304 | 3600 | 352,62 | 2716 | — |
| | 99,8° | — | 2,969 | 10,969 | 75,368 | — | — | 2726 | 2740 |
| *R* | 183,5° | 19,9° | 2,985 | 10,990 | 75,045 | 4200 | 289,62 | 3165 | — |
| *L* | 183,9 | 19,9 | 2,953 | 10,948 | 75,155 | 4200 | 288,75 | 3168 | — |
| *R* | 183,6 | 19,9 | 2,986 | 10,991 | 75,125 | 4200 | 290,57 | 3154 | — |
| | 183,7° | — | 2,975 | 10,976 | 75,108 | — | — | 3162 | 3178 |

Relativwerte bezogen auf Luft:

$\eta\,(Ar) = 1,227\ \eta\,(Luft)$ bei 15,0°; $\eta\,(Ar) = 1,241\ \eta\,(Luft)$ bei 99,7°;

$\eta\,(Ar) = 1,234\ \eta\,(Luft)$ bei 183,7°.

**II. Versuchsreihe mit Argon.**

| | $T'$ | $T$ | $p_1\,(p_2)$ | $p_2\,(p_1)$ | $P$ | $t$ | $M$ | $\eta'\,10^7$ | $\eta\,10^7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *L* | 15,0° | 15,4° | 2,966 | 10,964 | 75,504 | 3060 | 472,68 | 2197 | — |
| *R* | 15,0 | 15,7 | 2,989 | 11,014 | 75,506 | 2100 | 326,57 | 2192 | — |
| *L* | 14,4 | 14,4 | 2,967 | 10,967 | 75,382 | 2400 | 370,49 | 2196 | — |
| *R* | 14,3 | 14,6 | 2,990 | 11,016 | 75,322 | 2400 | 371,14 | 2201 | — |
| | 14,7° | — | 2,978 | 10,990 | 75,429 | — | — | 2197 | 2208 |
| *L* | 99,7° | 14,4° | 2,966 | 10,965 | 75,208 | 3000 | 288,82 | 2719 | — |
| *R* | 99,7 | 14,8 | 2,965 | 10,963 | 75,017 | 3000 | 290,08 | 2711 | — |
| *L* | 99,7 | 15,1 | 2,990 | 11,014 | 74,991 | 3000 | 289,53 | 2727 | — |
| | 99,7° | — | 2,974 | 10,981 | 75,072 | — | — | 2719 | 2733 |
| *L* | 183,4° | 14,3° | 2,967 | 10,965 | 74,392 | 4200 | 280,81 | 3202 | — |
| *L* | 183,8 | 14,6 | 2,967 | 10,966 | 74,258 | 4200 | 279,98 | 3212 | — |
| *R* | 183,9 | 12,9 | 2,990 | 11,017 | 74,468 | 4200 | 279,80 | 3206 | — |
| | 183,7° | — | 2,975 | 10,983 | 74,373 | — | — | 3207 | 3224 |

**Relativwerte bezogen auf Luft:**

$\eta$(Ar) = 1,220 $\eta$(Luft) bei 15,0°; $\eta$(Ar) = 1,238 $\eta$(Luft) bei 99,7°;
$\eta$(Ar) = 1,252 $\eta$(Luft) bei 183,7°.

### XII. Aenderung der Reibung von Argon mit der Temperatur.

Stellt man die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten von der Temperatur durch den Factor $(1 + \alpha\,\vartheta)^n$ dar, so ergeben die vorliegenden Versuche für je zwei aufeinanderfolgende Temperaturen:

| | $\vartheta$ | $\eta\,.\,10^7$ | $n$ |
|---|---|---|---|
| Argon I | 17,9° | 2241 | |
| | | | 0,8091 |
| | 99,8 | 2740 | |
| | | | 0,7296 |
| | 183,7 | 3178 | |
| Argon II | 14,7° | 2208 | |
| | | | 0,8227 |
| | 99,7 | 2733 | |
| | | | 0,8119 |
| | 183,7 | 3224 | |
| [Luft] | 15,0° | 1811 | |
| | | | 0,7675 |
| | 99,7 | 2208 | |
| | | | 0,7544 |
| | 182,9 | 2571 | |

Der von Rayleigh bestimmte Wert für das Intervall von 15—100° ist also etwas zu klein.

Da der Temperaturcoefficient, wie aus obigen Zahlen hervorgeht, mit der Reinheit des Argons zunimmt, so mag der kleinere Wert zum Teil aus der geringeren Reinheit des von ihm benutzten Argons, zum Teil aber auch aus der unzureichenden Vorwärmung des Gases zu erklären sein.

Die kinetische Gastheorie giebt für die Reibung der Gase die Formel:

$$\eta = 0,30967\, \varrho \Omega L$$ [1],

wo $\Omega$ den arithmetischen Mittelwert der molecularen Geschwindigkeit bedeutet. Da der Reibungscoefficient nur mit der Temperatur, nicht aber mit dem Drucke veränderlich ist, so kann eine Aenderung mit der Temperatur nach obiger Formel nur durch die Factoren $\Omega$ und $L$ bedingt sein, die allein mit der Temperatur veränderlich sind.

In einem Gase, dessen Molecüle unveränderlichen Bestand haben, was bei Argon als einatomigem Gase anzunehmen wäre, sollte theoretisch die Weglänge von der Temperatur unabhängig sein. $\Omega$ ändert sich mit der Wurzel aus $(1 + \alpha \vartheta)$, also müsste sich bei Argon auch der Reibungscoefficient in diesem Verhältnis ändern.

In der That ist jedoch für Argon analog allen bisher untersuchten Gasen $n > 0.5$, und zwar wird $n$ bei höherer Temperatur kleiner. $n$ ist sogar noch grösser als bei zweiatomigen Gasen.

Demnach ist auch bei einatomigen Gasen eine Aenderung der Weglänge mit der Temperatur anzunehmen.

Nach der Theorie von Sutherland[2]) ist die Weglänge $L$ bei der absoluten Temperatur $\theta$ durch die Formel:

$$L = L_0 \frac{1 + \alpha C}{1 + C : \theta}$$

mit dem bei der Temperatur des Gefrierpunktes geltenden Werte $L_0$ verbunden. $\alpha$ bedeutet den Ausdehnungscoefficienten, $C$ eine von der Cohäsion abhängige Constante.

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. 2. Aufl. p. 189. 1899.

2) l. c. p. 168.

Die Abhängigkeit der Reibungscoefficienten von der Temperatur ist dann dargestellt durch die Gleichung:

$$\eta = \eta_0 \frac{1 + \alpha C}{1 + C : \theta} \sqrt{1 + \alpha \vartheta}\ ^{1)},$$

welche den bei der absoluten Temperatur, $\theta = \vartheta + 1/\alpha$, geltenden Wert von $\eta$ durch den Wert $\eta_0$ ausdrückt, welcher der Temperatur des Gefrierpunktes angehört.

Ich habe aus den drei $\eta_\vartheta$ für Argon II $\eta_0$ und $C$ nach kleinsten Quadraten berechnet und erhielt:

$$\eta_0 = 2104 . 10^{-7}, \quad C = 169{,}9.$$

Die Zusammenstellung der mit Hülfe dieser Werte berechneten $\eta$ mit den beobachteten ergiebt:

| $\vartheta$ | $\eta . 10^7$ (berechnet) | $\eta . 10^7$ (beobachtet) |
|---|---|---|
| 14,7° | 2208 | 2208 |
| 99,7 | 2741 | 2733 |
| 183,7 | 3221 | 3224 |

Die Formel von Sutherland giebt also eine recht gute Annäherung.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Dorn, für die freundliche Anregung und stete Unterstützung bei dieser Arbeit auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

---

1) l. c. p. 221.

(Eingegangen 16. Februar 1901.)

## 8. *Ueber die innere Reibung der Gase und deren Aenderung mit der Temperatur;* *von Paul Breitenbach.*

In Wiedemann's Annalen (Bd. 67) veröffentlichte ich eine Arbeit unter obigem Titel.[1]) Auf Veranlassung von Hrn. Prof. O. E. Meyer habe ich die Resultate dieser Arbeit mit den Forderungen der von W. Sutherland[2]) über die innere Reibung aufgestellten Theorie verglichen.

Nach dieser Theorie ist der Reibungscoefficient

$$\eta = \eta_0 \frac{1 + \alpha C}{1 + \frac{C}{\vartheta}} \sqrt{1 + \alpha t}.$$

Hier ist $\eta_0$ der Reibungscoefficient bei 0°, $\alpha$ der Ausdehnungscoefficient des Gases, $\vartheta$ die absolute Temperatur und $t$ die Temperatur in Celsiusgraden, während $C$ für jedes Gas eine Constante ist.

An den in meiner oben erwähnten Arbeit angeführten Reibungscoefficienten nahm ich die im Folgenden beschriebene Correctur vor.

Bei der Berechnung der Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur nach der Formel $\eta = \eta_0 (1 + \alpha t)^n$ hatte sich ergeben, dass $n$ mit steigender Temperatur abnahm, für das Temperaturintervall zwischen + 15° und einer Tem-

1) P. Breitenbach, 67. l. c. p. 803. 1899.

2) W. Sutherland, Phil. Mag. (5) 36. p. 507. 1893; vgl. auch O. E. Meyer, Die kinet. Theorie der Gase, 2. Aufl., 2. Hälfte, p. 166 und mathemat. Zusätze p. 79. 1899.

peratur unter 0° wurde bei allen Gasen wieder eine Abnahme von *n* gefunden, statt der zu erwartenden Zunahme. Es ist also wahrscheinlich, dass die Versuchsresultate unter 0° alle zu gross ausgefallen sind. Einen Grund für den Fehler suchte ich nun darin, dass möglicherweise die Dimensionen einer der verwendeten Capillaren falsch bestimmt sein könnten. Die Versuche bei tiefen Temperaturen wurden nämlich mit einer engeren Capillare (I), die bei höheren Temperaturen mit einer weiteren (II) ausgeführt, bei einigen Versuchen bei mittleren Temperaturen wurden beide Capillaren angewendet. Die Versuche mit Luft bei 15°, die mit beiden Capillaren angestellt wurden, zeigten gute Uebereinstimmung, sodass angenommen werden konnte, dass die Dimensionen beider Capillaren genau bestimmt seien. Eine Zusammenstellung aller mit beiden Capillaren ausgeführten Versuche ergiebt jedoch, dass Capillare I im Mittel um 0,5 Proc. höhere Werte lieferte, als Capillare II. Es wurden deshalb alle mit Capillare I bestimmten Zahlen um 0,5 Proc. erniedrigt, und so die in der folgenden Zusammenstellung unter „gefunden" aufgeführten Werte erhalten.

Auch bei den corrigirten Reibungscoefficienten tritt noch eine Abnahme von *n* zwischen 15° und Temperaturen unter 0° ein, wenn auch in geringerem Maasse als vorher. Ich zog es daher vor, die bei Temperaturen unter 0° gefundenen Reibungscoefficienten für die Berechnung der Constante $C$ der **Sutherland**'schen Formel nicht zu verwenden und nur die Reibungscoefficienten bei 15, 100, 182,4 und 302° in Betracht zu ziehen. Die Differenzen zwischen den „gefundenen" und „zurückgerechneten" Zahlen sind bei den nicht in die Rechnung einbezogenen Werten in Klammern angegeben.

Für Kohlensäure bei 182,4° wurde $\eta \cdot 10^7 = 2221$ gesetzt, die früher angegebene Zahl 2241 ist auf ein Versehen beim Nehmen des Mittels zurückzuführen.

Die Werte von $\eta_0$ und $C$ wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Es ergab sich folgende Tabelle:

| | $t$ | $\eta \cdot 10^7$ gefunden | $\eta \cdot 10^7$ zurückgerechnet | Diff. | Diff. in Proc. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft | −21,4 | 1639 | 1623 | (−16) | (0,98) | Sutherland |
| $\eta_0 \cdot 10^7 = 1733,1$ | 15,0 | 1807 | 1810 | +3 | 0,17 | $C = 113$ |
| $C = 119,4$ | 99,1 | 2203 | 2204 | +1 | 0,05 | Rayleigh |
| | 182,4 | 2559 | 2552 | −7 | 0,27 | $C = 111,3$ |
| | 302,0 | 2993 | 2997 | +4 | 0,13 | |
| Aethylen | −21,2 | 891 | 890 | (−1) | (0,11) | Sutherland |
| $\eta_0 \cdot 10^7 = 961,3$ | 15,0 | 1006 | 1012 | +6 | 0,60 | $C = 272$ |
| $C = 225,9$ | 99,3 | 1278 | 1278 | ±0 | 0,00 | |
| | 182,4 | 1530 | 1519 | −11 | 0,72 | |
| | 302,0 | 1826 | 1833 | +7 | 0,38 | |
| Kohlensäure | −20,7 | 1294 | 1284 | (−10) | (0,77) | Sutherland |
| $\eta_0 \cdot 10^7 = 1387,9$ | 15,0 | 1457 | 1462 | +5 | 0,34 | $C = 277$ |
| $C = 239,7$ | 99,1 | 1861 | 1857 | −4 | 0,22 | |
| | 182,4 | 2221 | 2216 | −5 | 0,23 | |
| | 302,0 | 2682 | 2686 | +4 | 0,15 | |
| Wasserstoff | −20,6 | 819 | 811 | (−8) | (0,98) | Sutherland |
| $\eta_0 \cdot 10^7 = 857,4$ | 15,0 | 889 | 890 | +1 | 0,11 | $C = 79$ |
| $C = 71,7$ | 99,2 | 1059 | 1059 | ±0 | 0,00 | Rayleigh |
| | 182,4 | 1215 | 1208 | −7 | 0,58 | $C = 72,2$ |
| | 302,0 | 1392 | 1396 | +4 | 0,29 | |
| Methylchlorid | −15,3 | 936 | 927 | (−9) | (0,96) | |
| $\eta_0 \cdot 10^7 = 988,6$ | 15,0 | 1052 | 1051 | −1 | 0,10 | |
| $C = 454,0$ | 99,1 | 1384 | 1386 | +2 | 0,14 | |
| | 182,4 | 1706 | 1705 | −1 | 0,06 | |
| | 302,0 | 2139 | 2139 | ±0 | 0,00 | |

In der letzten Columne sind für einige Gase die Zahlen angegeben, die von Sutherland und von Rayleigh[1]) für $C$ berechnet wurden.

Bei Aethylen stimmen die gefundenen und zurückgerechneten Werte weniger gut überein, als bei den anderen Gasen, bei denen, abgesehen von einem Fehler von 0,58 Proc. bei Wasserstoff bei 182,4°, die Abweichungen im Maximum $^1/_3$ Proc. betragen. Dies lässt sich folgendermaassen erklären:

1) Lord Rayleigh, Beibl. 24. p. 968. 1900.

Alle untersuchten Gase, ausser Luft, wurden in Gasometern über ausgekochtem Wasser aufbewahrt. Dabei ist es fast unvermeidlich, dass sich ihnen allmählich Spuren von Luft beimengen.

Bei Wasserstoff verursacht die geringste Verunreinigung mit anderen Gasen ein ausserordentlich starkes Ansteigen des Reibungscoefficienten, der Wasserstoff wurde deshalb nur in ganz frisch bereitetem Zustande verwendet, und daher gut übereinstimmende Werte erhalten.

Für Aethylen wurde der Einfluss einer Beimengung von Luft direct untersucht, für die anderen Gase lässt er sich nach einer von Puluj[1]) angegebenen Formel angenähert berechnen. Es ergiebt sich, dass eine Beimengung von 1 Proc. Luft den Reibungscoefficienten erhöht bei

| | | |
|---|---|---|
| Aethylen | um 0,7 | Proc. |
| Kohlensäure | „ 0,16 | „ |
| Methylchlorid | „ 0,06 | „ |

In ungefähr demselben Maasse, wie hiernach der Fehler wächst, der durch eindringende Luft verursacht wird, nimmt auch in obiger Tabelle die Differenz zwischen gefundenen und zurückgerechneten Werten zu. Es ist also höchst wahrscheinlich, dass die grösseren Differenzen bei Aethylen auf das Eindringen geringer Mengen von Luft zurückzuführen sind.

Im übrigen ist die Uebereinstimmung eine so gute, dass die Versuchsresultate wohl als eine Bestätigung der Sutherland'schen Theorie anzusehen sein dürften.

Kiel, März 1901.

1) J. Puluj, Carl's Rep. 15. p. 578 u. 633. 1879; vgl. Breitenbach, l. c. p. 822.

(Eingegangen 17. März 1901.)

## 9. *Die Gleichgewichtsfiguren pulverförmiger Massen; von Felix Auerbach.*

### Einleitung.

Neben den drei gewöhnlich unterschiedenen Aggregatzuständen der Materie giebt es noch gewisse weitere, die man gewissermaassen als Specialitäten bezeichnen kann, und die sich ihrem Verhalten nach unter keine der drei obigen Klassen völlig einreihen lassen. Unter diesen nehmen die pulverförmigen Massen eine besonders interessante Stellung ein. Sie sind einerseits aus Elementen gebildet, die dem festen Aggregatzustande angehören; sie haben aber andererseits, als Ganzes genommen, Eigenschaften, die sie mit den Flüssigkeiten teilen, z. B. diejenige Eigenschaft, welche den letzteren ihren Namen gegeben hat: die Fähigkeit zu fliessen. Von beiden Aggregatzuständen aber unterscheiden sie sich gerade durch diejenigen Erscheinungen, welche für sie ganz besonders charakteristisch sind. Es zeigt sich dies gleich bei dem nächstliegenden Probleme, das sie darbieten, bei ihrem mechanischen Gleichgewicht unter Einwirkung der Schwere. Während ein fester Körper eine im wesentlichen gegebene Gestalt besitzt, die durch äussere Kräfte nur mehr oder weniger modificirt wird, haben die pulverförmigen Massen mit den Flüssigkeiten das gemeinsam, dass sie, an sich formlos, erst durch die Umstände eine bestimmte Gestalt erhalten. Sie unterscheiden sich aber von diesen wiederum dadurch, dass, wenn etwa die Schwere die einzige wirkende Kraft ist, die freie Oberfläche bei den Flüssigkeiten horizontal, also bei mässiger Ausdehnung eine horizontale Ebene ist, bei den Pulvern dagegen je nach der Form der Basis sehr verschiedenartige und überaus mannigfaltige, mit Kanten und Ecken, Hebungen und Senkungen versehene Gestalten annimmt, sodass sich ein besonderes Problem, das Problem der Gleichgewichtsfiguren pulverförmiger Massen erhebt. Bietet dieses Problem hiernach ein erhebliches rein physikalisches Interesse dar, so wird dasselbe noch erhöht

durch die Rolle, welche pulverförmige Massen in der Natur einerseits, namentlich bei den Dünen, den Schuttmassen und den Firnen, und in der Technik, besonders der Bautechnik, andererseits spielen. Die Anwendung auf diese Gebiete sollte hier im übrigen lediglich erwähnt werden; der vorliegende Teil der Untersuchung beschäftigt sich ausschliesslich mit der rein physikalischen Seite der Frage.

Die *Literatur* über den vorliegenden Gegenstand kann man in einen empirischen und einen theoretischen Teil zerlegen, und den empirischen wiederum in zwei Unterabteilungen, je nachdem es sich um Beobachtungen in der Natur oder um Experimente handelt. Die Beobachtungen in der Natur (an Dünen, Firnen etc.), so zahlreich sie sind, sind doch für unseren Zweck unbrauchbar, da sie jedes systematischen Charakters entbehren und die Spuren äusserst roher Messung fast durchweg an der Stirn tragen. Die Experimente andererseits, welche in der mir zugänglich gewordenen Literatur enthalten sind, beziehen sich durchweg auf die einfachsten Fälle, nämlich den einer Sandmasse, die auf eine Basis drückt oder welche sich gegen eine feste verticale Wand anlehnt; ein Fall, der für die in der Bauwissenschaft sogenannte Lehre vom Erddruck wichtig ist. Aber auch hier handelt es sich nur um ungefähre Einzelangaben, die als Material für unsere Untersuchungen zu dienen durchaus ungeeignet sind. Die empirische Literatur zieht sich also auf ein Nichts zusammen.

Was andererseits die *Theorie* derartiger Probleme betrifft, so lässt sich von vornherein denken, dass es keine leichte Aufgabe sein kann, die Gleichgewichtsbedingungen einer aus lauter einzelnen Körnern bestehenden Masse mit Rücksicht auf Schwerkraft, Elasticität, Reibung etc. aufzustellen, und eine noch schwierigere, ihre Lösung, also die Gleichgewichtsfiguren, zu finden. Ist es doch für den einfachen Fall einer Sandmasse in einem cylindrischen Gefäss erst neuerdings Hrn. Kötter[1]) durch eine sinnreiche und mühsame Rechnung gelungen, exacte Formeln für den Bodendruck zu finden. Die Aussichten, die complicirteren Fälle von Sandmassen mit, vom

---

1) F. Kötter, Journ. f. reine und angew. Math. **120**. p. 189 bis 241. 1899.

Boden abgesehen, allseitig freien Oberflächen streng behandeln zu können, sind also ausserordentlich gering.

Dies ist der Grund, weshalb ich die schon vor einigen Jahren begonnenen Versuche über die Gleichgewichtsfiguren pulverförmiger Massen bald darauf wieder abgebrochen habe. Denn so interessant die Einzelergebnisse der Versuche und Messungen sein mögen, sie schweben wissenschaftlich in der Luft, solange es keine Theorie für sie giebt. Erst ganz neuerdings habe ich eingesehen, dass man ohne mathematische Theorie, mit Hülfe höchst einfacher, in sich einleuchtender Principien, die ganze Reihe von Formen und Erscheinungen, zum Teil bis in ihre feinsten Einzelheiten, verstehen lernen und damit theoretisch ableiten kann; und ich habe daraufhin die Versuche wieder aufgenommen und so weit fortgeführt, dass es mir angezeigt erscheint, über einen ersten Teil derselben hier zu berichten.

### Das Material.

Es kam naturgemäss darauf an, möglichst zahlreiche und verschiedenartige Stoffe den Versuchen zu unterwerfen; insbesondere lag es nahe, die folgenden Eigenschaften in weitem Spielraume zu variiren: die Korngrösse, die Korngestalt, das specifische Gewicht des Kornes und die Oberflächenrauhigkeit; denn es ist zu vermuten, dass diese Factoren einen bestimmenden Einfluss auf die Gleichgewichtsformen ausüben werden. Es wurden demgemäss die verschiedensten *Sandsorten* (Quarz-, Kalk-, Korundsand etc.) in gröberer und feinerer Durchsiebung benutzt, ferner *Samenarten* (Senf-, Mohn-, Leinsamen, Gelbklee, Timothee, Rübsen, Fioringras etc.), endlich *Schrote* aus mannigfachem Material, als Bleischrot, Glasschrot, Porzellanschrot etc.

Das Haupterfordernis für die Beschaffenheit der Pulver ist dieses, dass sie nicht „*backen*“, d. h. willkürliche, unregelmässige, den Versuchszwecken fremde Zusammenhäufungen bilden dürfen. Die erste Vorbedingung hierfür wiederum ist die, dass die Pulver möglichst *trocken* seien; die Trocknung erfolgte durch Ausbreiten in der Sonne, oder, wo dies nicht hinreichte, in einem Trockenschrank, in dem unter Umständen die Masse tagelang erhitzt wurde. Unterwirft man nun diese trockenen Pulver den Versuchen, so zeigt sich sehr bald, dass

es noch andere Ursachen des „Backens" giebt als die Feuchtigkeit, und es gelingt sehr bald, zwei solche Ursachen ausfindig zu machen, die gleichzeitig als zwei charakteristisch verschiedene Arten von *Cohäsion* bezeichnet werden können. Diese Cohäsion wird nämlich, wenn zunächst nur Körper von einfach rundlicher Oberfläche betrachtet werden, erstens desto grösser, je kleiner ceteris paribus das Korn ist, und zweitens desto grösser, je mehr die Gestalt der Körner von der Kugelgestalt abweicht und sich der Form immer flacher und länglicher werdender Ellipsoide nähert; beides aus dem Grunde, weil das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen immer grösser wird und von diesem Verhältnis das Aneinanderhaften der Elemente abhängt. Ein ganz neues Moment aber tritt hinzu, wenn die Bestandteile, wie dies z. B. beim Sandkorn meist der Fall ist, nicht rundliche, sondern mit Kanten und Ecken versehene Körperchen sind, die sich mit eben diesen Kanten und Ecken in die Lücken zwischen benachbarten Körnern hineinlegen können; wie stark unter solchen Umständen die Cohäsion werden kann, sieht man am besten ein, wenn man sich den extremen Fall von Elementen vorstellt, die Häkchenform besitzen.

Hieraus ergiebt sich die Notwendigkeit zur Gewinnung einfacher und gesetzmässiger Resultate mit der *Korngrösse* nicht unter eine gewisse Grösse herunterzugehen — bei Sand liegt diese Grenze ungefähr bei 0,01 cm — und weiter die Zweckmässigkeit, zunächst nur annähernd *kugelförmiges* Korn für die Versuche zu benutzen. Eine obere Grenze für die Korngrösse existirt im Princip natürlich nicht; nur wird der Maassstab, in dem die Versuche anzustellen sind, entsprechend grösser; die vorliegenden wurden daher mit Körnern von 0,015 bis 0,35 cm Durchmesser ausgeführt. Die Gleichförmigkeit der Korngrösse wurde, wenn sie nicht schon in genügendem Maasse vorlag und die Menge des Materiales es erlaubte, durch Sieben hergestellt.

### Die Methoden.

In den meisten Fällen handelt es sich um freie Gleichgewichtsfiguren auf gegebener *Basis* als einziger fester Begrenzung. Als Material für die — zunächst stets ebene —

Basis dienten starkes Zinkblech, glattes oder mattes Glas, Holz und ausnahmsweise auch andere Stoffe; sie wurden in die verschiedensten Formen gebracht: Quadrat, gleichseitiges Dreieck, gleichschenklig-rechtwinkliges Dreieck, beliebiges Dreieck, Kreis, Ellipse, Ring, Halbkreis, Dreiquadratenecke, Fünfquadratenkreuz, Quadrantenquadrat etc., wobei hauptsächlich solche Formen in Betracht kamen, die sich während des Ganges der Untersuchung als principiell wichtig erwiesen. In einigen Fällen sind ausser der Basis noch verticale Grenzwände erforderlich, so namentlich im einfachsten aller Fälle, dem der Böschung an verticaler Wand, in welchem ausser dieser letzteren selbst der seitlichen Begrenzung halber notgedrungen noch zwei auf ihr senkrechte Verticalwände aufgestellt werden müssen, und im Falle des Kraters, der, ausser der Basis mit kreisförmiger Oeffnung in der Mitte, noch einen verticalen, cylindrischen, auf die Basis aufzusetzenden Mantel erfordert.

Die Herstellung der Gleichgewichtsform erfolgte nach vier verschiedenen Methoden, die man als die des *Aufschüttens*, des *Abstreichens*, des *Hebens* und des *Senkens* bezeichnen kann. Bei der Methode des Aufschüttens wurde die Basis in ziemlicher Höhe über dem Experimentirtisch, der der Bequemlichkeit halber ein grosses Tablett mit Rand und Abflussöffnung trug, horizontal aufgestellt und das Pulver einfach aufgeschüttet, sodass das überflüssige auf das Tablett hinabfiel. Bei der Methode des Abstreichens befand sich die Basis nur sehr wenig über dem Tablett, beim Aufschütten des Pulvers wurde sie daher völlig beschüttet und verdeckt, und es wurde nun mit einem kleinen Instrument an den Rändern der Basis, aber möglichst ohne diese selbst zu berühren, so lange Material abgestrichen und bei Seite geschoben, bis die Figur überall frei zu Tage getreten war. Bei der Methode des Hebens wurde die ebenfalls verschüttete Basis aus dem Tablett herausgehoben und auf ein Stativ gesetzt, bei der Methode des Senkens wurde umgekehrt die Umgebung der überschütteten Basis so lange herabgesenkt, bis die Figur freigelegt war. Für die letztere Methode, die den grossen Vorteil hat, dass die Basis gar nicht in Bewegung kommt und die Figur sich ganz selbstthätig bildet, wurde ein geeigneter *Apparat* gebaut,

der Festigkeit mit Bequemlichkeit vereinigte und durch Justirschrauben die genau horizontale Einstellung der Basis erlaubte; die verschiedenen Basisformen konnten zu diesem Zwecke auf eine Stützplatte fest aufgeschraubt werden. In Fig. 1 sieht man eine Figur von der Sandmasse, aus der sie herausgehoben wurde, umgeben.

Es zeigt sich nun, und zwar mehr oder weniger bei allen Methoden, ganz besonders aber bei der Methode des Auf-



Fig. 1.

schüttens, dass die Form der entstehenden Figur abhängig ist von dem Grade der Zartheit oder Heftigkeit, mit der man die Procedur vollzieht, und zwar in dem Sinne, dass, wenn man sehr heftig verfährt, der Figur mehr Pulver entzogen wird, und dass andererseits, wenn man sehr vorsichtig verfährt, ihr mehr Pulver erhalten bleibt, als bei mittlerer Intensität des Verfahrens. Die Figur, die bei zu heftigem Verfahren entsteht, ist einfach als ein Torso der richtigen aufzufassen, indem infolge der Stösse auch Körner abgerollt sind, die zur

normalen Figur gehört hatten; die Figur andererseits, die bei zu grosser Vorsicht des Verfahrens entsteht, also im idealen Grenzfalle, wenn man die Körner fast ohne Fallhöhe, also fast ohne lebendige Kraft aufschüttet, ist offenbar zwar eine Gleichgewichtsfigur, aber keine *stabile*, sondern eine *labile*; sie büsst bei leiser Erschütterung hier und da Material ein und geht so allmählich in die Normalfigur über. Während nun diese labile Gleichgewichtsfigur bei gegebener Basis nicht eindeutig, sondern äusserst vieldeutig ist — man hat es ganz in der Gewalt, durch geeignetes vorsichtiges Aufschütten beliebige Abweichungen, Ueberhöhungen, Grate, Spitzen etc. zu erzielen — erweist sich die bei mittlerer Intensität des Verfahrens entstehende Figur, wenn alle ersichtlichen Fehlerquellen beseitigt sind, als stets die gleiche und somit als die *normale.* Nach kurzer Zeit gewinnt man eine vollkommen genügende Uebung in der hiernach erforderlichen Handhabung des Verfahrens.

### Die Messungen.

Es möge gleich hier der Deutlichkeit halber eine kurze *Definition der gebrauchten Namen* gegeben werden. Die Grundfläche, auf der sich die Figur aufbaut und die hier stets als horizontal vorausgesetzt wird, heisst *Basis*, sie wird durch ihre Gestalt und die sie vollständig bestimmenden Längen und Winkel charakterisirt. Die Erhebung des höchsten Punktes der Figur über der Basis heisst *Höhe*, die Erhebungen anderer ausgezeichneter Punkte heissen Nebenhöhen oder secundäre Höhen. *Böschungslinie* ist der kürzeste in einer Fläche der Figur, d. h. einer *Böschungsfläche*, verlaufende Weg von oben nach unten, also eine Linie stärkster Neigung. Der Winkel, den die in einem ihrer Punkte gezogene Tangente mit der Horizontalen bildet, heisst der *Böschungswinkel* oder kurz die *Böschung*, und zwar ist dies die *Flächenböschung* im Gegensatz zur *Kantenböschung*, d. h. zu dem Winkel der in irgend einem Punkte einer Figurenkante gelegten Tangente mit der Horizontalebene; die Kantenböschung ist keine Böschung im eigentlichen Sinne des Wortes, da die Kante keine Linie grösster Steile ist. Der Schnitt irgend einer Horizontalebene mit einer Böschungsfläche oder mehreren solchen heisst

*Horizontalschnitt* oder *Isohypse* (Linie gleicher Höhe). Die Bezeichnung *„convex“* oder *„concav“* für eine Böschungslinie oder eine Isohypse bedeutet stets, dass diese Linie convex bez. concav nach aussen, d. h. nach der Luftseite hin ist. Wenn die Masse innen hohl ist, kann dies unter Umständen auch die innere Seite der ganzen Figur sein.

In der ersten Zeit (und in weniger wichtigen Fällen auch später) beschränkte man sich darauf, die wesentlichen Dimensionen der Gleichgewichtsfiguren auszumessen, um alsdann hieraus die Winkel, insbesondere die Böschungswinkel, trigonometrisch zu berechnen. Die *Messung* erfolgte zur Controle einerseits mit Cirkel und Maassstab, andererseits mit dem Kathetometer, meist auf 0,01 cm, zuweilen bis auf 0,005 cm genau. Als sich später zeigte, dass diese Grössen nicht genügen, um die Figur zu charakterisiren, dass vielmehr eine vollständige Durchmessung der Figuren notwendig ist, wurde ein Messapparat zusammengestellt, der etwa der bekannten *Punktirmaschine* der Bildhauer entspricht, der also, kurz gesagt, die zusammengehörigen Coordinaten beliebig vieler Oberflächenpunkte der Figur zu bestimmen erlaubt; die Dreidimensionalität des Apparates wurde übrigens als unnötig complicirt bald wieder fallen gelassen, da es auch bei den Figuren, die nicht vom Charakter der Rotationsfiguren sind, genügt, für eine Anzahl Schnitte, deren Lage anderweitig festgelegt wird, die beiden Coordinaten zahlreicher Punkte zu messen. Demgemäss besteht der Apparat einfach aus einem horizontalen Maassstabe, der in einiger Höhe über dem höchsten Punkte der Figur festgehalten wird, und an dem sich ein verticaler, ebenfalls mit Teilung versehener und in eine Spitze auslaufender Rundstab horizontal und mittels der Hülse, in der er steckt, auch vertical verschieben lässt; die Genauigkeit der Horizontal- und der Verticalstellung kann leicht controlirt werden. Der Moment, in dem die Spitze beim Senken des Stabes die Figur von oben her oder beim seitwärts Verschieben des Stabes von der Seite her berührt, ist mit dem Auge nicht besonders scharf festzustellen; er giebt sich aber in sehr feiner Weise dadurch kund, dass im Momente der leisesten Berührung irgendwo ein Körnchen der Figur abrollt, und diesen Bewegungsvorgang auf der sonst ruhenden Oberfläche sieht man

sehr gut, wie jeder Bergwanderer weiss. Auch hier konnte die Genauigkeit bis auf 0,005 cm getrieben werden, wurde aber meist nur bis auf 0,01 cm getrieben.

### Die einfache Böschungsfigur.

Wir gehen nun zu den Versuchen selbst über und betrachten zunächst den einfachsten Fall, nämlich den einer Sandmasse, die auf horizontalem Boden ruht und sich an eine verticale ebene Wand anlehnt. Die Richtung dieser Wand werde als Querrichtung, die darauf senkrechte Ebene als Längsebene bezeichnet; wenn jene Querrichtung als unendlich ausgedehnt angesehen wird, verhalten sich alle Längsebenen offenbar gleich, die Horizontalschnitte sind gerade Linien, und es reducirt sich das Problem auf die Angabe einer einzigen Linie: der Böschungslinie; aus lauter derartigen, unter sich gleichen Böschungslinien setzt sich dann die Böschungsfläche zusammen. Es zeigt sich nun, wenn man zunächst nur das grosse Ganze ins Auge fasst, *dass die Böschungslinie in diesem Falle eine Gerade, also die Böschungsfläche eine Ebene ist*; mit anderen Worten, dass der Böschungswinkel in allen Teilen der Böschungsfläche derselbe ist.

Dieses Ergebnis ist zwar allgemein bekannt, trotzdem aber höchst merkwürdig. Denn wenn man die Druckverhältnisse in dem Kugelhaufen betrachtet, kommt man zu einem ganz anderen Ergebnisse. Jede Kugel würde, wenn sie keinen Druck ausübte, also kein Gewicht hätte, sich über die drei unter ihr befindlichen, sich berührenden Kugeln derart auflagern, dass die Mittelpunkte aller vier ein reguläres Tetraeder bilden würden; da sie aber schwer ist, übt sie Drucke in der Richtung der drei Mittelpunktverbindungslinien, also schräg nach unten aus und treibt die Kugeln auseinander; ein Spiel, das sich bei jeder Kugel im Verhältnis zu den drei ihr als Unterlage dienenden wiederholt. Wenn das System ein ideales, d. h. reibungsfreies wäre, müsste also der ganze Haufen auseinander laufen, bis alle Kugeln direct auf der Basis aufliegen. Aber auch wenn das System eine gewisse Reibung besitzt, müssen sich jene Druckverhältnisse geltend machen und zwar, da der Druck von oben nach unten zunimmt, mit dem Er-

folg, dass eine Gleichgewichtsfigur entsteht, deren Böschung von oben nach unten abnimmt; es müsste also in dem vorliegenden Falle die Böschungslinie und die Böschungsfläche concav sein, etwa wie die nebenstehende Linie angiebt (Fig. 2). Wenn nun in Wahrheit die Böschung auf der ganzen Linie constant ist, kann dies nur dadurch zu erklären sein, dass sich in pulverförmigen Massen der Druck überhaupt nicht fortpflanzt, oder doch nur durch eine äusserst beschränkte Reihe von Körnern hindurch. Directe Versuche, die dieses Ergebnis liefern, hat schon vor längerer Zeit Hagen[1]) angestellt nach dem aus der Hydrostatik bekannten Verfahren zur Messung von Drucken; und neuerdings hat Hr. Kötter (vgl. oben) eine mathematische Theorie ausgearbeitet, welche dasselbe Paradoxon enthält. Freilich bezieht sich diese Theorie auf einen anderen Fall, nämlich auf den Druck von Sand in cylindrischen Gefässen, und es würde in unserem Falle einer complicirten Analyse der Druckverhältnisse bedürfen, um die Frage streng zu begründen; ein Unternehmen, auf das zunächst verzichtet werden soll, da für die ganze folgende Untersuchung nur die Thatsache der constanten Böschung, nicht aber ihre Ursache wesentlich ist.

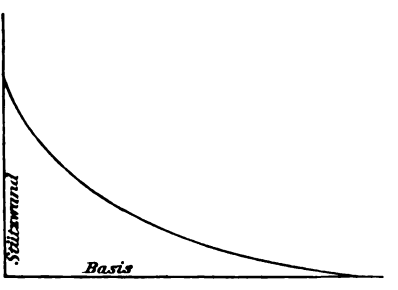


Fig. 2.

### Die Grösse des Böschungswinkels.

Was die Böschung selbst betrifft, so ist ihr Winkelbetrag für verschiedene Stoffe verschieden, was allgemein bekannt ist und sich durch das verschiedene Verhältnis der Reibung zur Schwere erklärt, wozu, wie es scheint, auch noch die Compressibilität als ein wenn auch untergeordneter Factor hinzukommt. Schwierig und zeitraubend ist dagegen die strenge Trennung dieser Einflüsse, also des specifischen Gewichtes einerseits, der Korngrösse, Oberflächenglätte und Korngestalt

1) E. Hagen, Berl. Monats-Ber. 1852, p. 35 (daselbst auch die ältere Literatur).

andererseits; eine Untersuchung, die deshalb, um den Gang der vorliegenden nicht zu unterbrechen, zweckmässig für später vorbehalten bleibt. Die folgenden Zahlenwerte dienen daher lediglich zur vorläufigen Orientirung; es bedeutet dabei $d$ den mittleren Korndurchmesser bez. bei nicht-kugeligem Korn $d_1$, $d_2$, $d_3$ die mittleren Hauptdurchmesser in Centimetern (die einzelnen Körner sind trotz mehrfacher Durchsiebung noch um 10—30 Proc. verschieden gross).

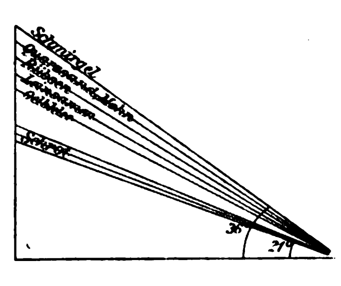


Fig. 3.

| Stoff | $d$ | $\sigma$ |
|---|---|---|
| a) Einigermaassen kugeliges Korn. | | |
| Sand Nr. 1 (Schmirgel) . . . . . . . . . | 0,018 | 35,8 |
| „ Nr. 3 (Quarzsand, eisenhaltig) . . . | 0,037 | 34,2 |
| „ Nr. 4 („Normalsand“) . . . . . . | 0,063 | 35,2 |
| „ Nr. 6 (Quarzsand, weiss) . . . . . | 0,038 | 35,5 |
| Mohnsamen (leicht bohnenförmig) . . . . | 0,128 | 34,6 |
| Rübsamen . . . . . . . . . . . . . . | 0,154 | 32,5 |
| Bleischrot . . . . . . . . . . . . . . | 0,147 | 21,0 |
| Porzellankugeln (rauh) . . . . . . . . . | 0,34 | 23,1 |
| Glaskügelchen (glatt) . . . . . . . . . . | 0,070 | 22,4 |

b) Nicht-kugeliges Korn.

| Stoff | $d_1$ | $d_2$ | $d_3$ | $\sigma$ |
|---|---|---|---|---|
| Senfsamen | $d_1$ = 0,22 | $d_2$ = 0,18 | $d_3$ = 0,16 | 28,0 |
| Leinsamen | 0,39 | 0,21 | 0,08 | 29,8 |
| Gelbklee | 0,19 | 0,13 | 0,09 | 28,1 |
| Timothee | 0,19 | 0,075 | 0,075 | 29,3 |

Die Extreme des Böschungswinkels sind, wie man sieht, 36° einerseits und 21° andererseits; bei den meisten Sandsorten und einigen Samenarten bewegt er sich in dem engen Spielraume zwischen 34 und 36°; näheres hierüber, wie bemerkt, bei späterer Gelegenheit.

### Die Anordnung der Körner.

Nur eine ganz allgemeine Betrachtung möge an den Zahlenwert des Böschungswinkels angeknüpft werden, nämlich die Frage nach der einem bestimmten Böschungswinkel ent-

sprechenden Anordnung der Körner. Nimmt man als ebene Anordnung kugeliger Elemente den Dreieckstypus an, so würde der maximale Böschungswinkel durch die Flächenböschung des regulären Tetraeders gegeben, also gleich $\arccos \frac{1}{3} = 70{,}5^0$ sein; alle vier ein Tetraeder bildenden Kugeln würden sich alsdann berühren. Einer geringeren Böschung entspricht dann eine Auseinanderzerrung der drei in der Basis des Tetraeders liegenden Kugeln, und zwar eine Auseinanderzerrung um eine bestimmte Strecke (vgl. Fig. 4). Ist diese Strecke $2\varepsilon$, der Kugeldurchmesser $2r$ und der Böschungswinkel $\sigma$, so hat man die Formeln:

$$\sigma = \arc\cos \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1 + \frac{\varepsilon}{r}}{\sqrt{4 - \left(1 + \frac{\varepsilon}{r}\right)^2}},$$

umgekehrt:

$$\frac{\varepsilon}{r} = \sqrt{\frac{12 \cos^2 \sigma}{3 \cos^2 \sigma + 1}} - 1,$$

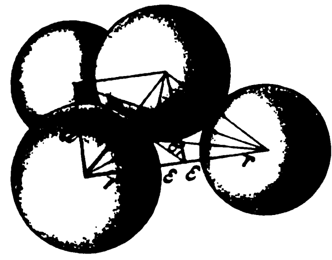



Fig. 4.

und für die Höhe $h$ des oberen Kugelcentrums über der Ebene der drei unteren Kugelcentren:

$$\frac{h}{r} = 2\sqrt{1 - \frac{1}{3}\left(1 + \frac{\varepsilon}{r}\right)^2}.$$

Einige zusammengehörige Werte sind folgende ($a = 2(r + \varepsilon)$ der Abstand zweier unterer Kugelcentren, d. h. die Seite des gleichseitigen Basisdreiecks):

| $\frac{\varepsilon}{r}$ | $\sigma$ | $\frac{h}{r}$ | $\frac{h}{a}$ | $\frac{\varepsilon}{r}$ | $\sigma$ | $\frac{h}{r}$ | $\frac{h}{a}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 70,5 | 1,63 | 0,82 | 0,65 | 32,7 | 0,61 | 0,19 |
| 0,1 | 67,8 | 1,54 | 0,70 | 0,66 | 30,8 | 0,57 | 0,17 |
| 0,2 | 64,3 | 1,44 | 0,60 | 0,67 | 28,7 | 0,53 | 0,16 |
| 0,3 | 60,5 | 1,32 | 0,51 | 0,68 | 26,5 | 0,49 | 0,14 |
| 0,4 | 55,6 | 1,18 | 0,42 | 0,69 | 24,1 | 0,44 | 0,13 |
| 0,5 | 49,2 | 1,00 | 0,33 | 0,70 | 21,6 | 0,38 | 0,11 |
| 0,6 | 39,7 | 0,78 | 0,24 | 0,71 | 18,8 | 0,32 | 0,09 |
| 0,61 | 38,4 | 0,74 | 0,23 | 0,72 | 12,2 | 0,24 | 0,07 |
| 0,62 | 37,2 | 0,70 | 0,22 | 0,73 | 5,5 | 0,09 | 0,03 |
| 0,63 | 35,8 | 0,67 | 0,21 | 0,732 | 0,0 | 0,00 | 0,00 |
| 0,64 | 34,4 | 0,64 | 0,20 | | | | |

Bei einer der verticalen Druckcomponente gerade gleichen (oder noch grösseren) Reibung würde also die Böschung 70,5°, die Schichthöhe 0,816 des Korndurchmessers betragen, um $^1/_3$ desselben wären die Kugeln jeder nächst höheren Schicht seitlich verschoben, sodass die Kugeln der vierten Schicht wieder gerade über denen der ersten liegen würden. Je kleiner die Reibung im Vergleich zur Schwere, um so flacher würden Böschung und Schichthöhe, um so grösser die Lücken zwischen den Körnern werden, bis sie so gross geworden wären, dass die Kugeln der oberen Schicht in die Ebene der unteren hinabsinken könnten, sodass sich nun wieder alle Kugeln berührten; bei unendlich kleiner Reibung würde also die ganze Figur in die Basisebene auseinanderlaufen. Zwischen diesen Extremen hält sich die Wirklichkeit in der Mitte. Bei den meisten Sand- und kugeligen Samenarten ist die Schichthöhe nur noch etwa $^1/_3$, der Luftabstand der Nachbarteilchen schon knapp $^2/_3$ des Korndurchmessers, bei Bleischrot (kleinste Böschung) ist jene nur noch $^1/_6$, dieser mehr als $^7/_{10}$ des Korndurchmessers.

Aehnlich verhält es sich, wenn man den viereckigen Typus für die Anordnung der Körner zu Grunde legt; man braucht dies aber nicht weiter zu verfolgen, da die Masse dem dreieckigen Typus immer stark zustreben, wenn ihn auch vielleicht nicht stets völlig erreichen wird.

Bei nicht-kugeligem Korn kommen zwei Erwägungen in Betracht. Einerseits wird die Böschung kleiner sein müssen, da die Körner die Lage, bei der ihre kleinste Axe vertical steht, wenigstens anstreben werden; im äussersten Falle, wenn sie diese Lage sämtlich wirklich annehmen, würde der tang des Böschungswinkels ceteris paribus im Verhältnis der kleinsten zur grössten Axe kleiner sein. Andererseits rollen solche Körner nicht so gut ab wie kugelige; wie sich beide Einflüsse combiniren, lässt sich nicht allgemein sagen.

### Die Randwirkung.

a) *Einfluss der Basis und der Verticalwand.* Betrachtet man die Böschungsfläche oder irgend eine in ihr verlaufende Böschungslinie genauer, so findet man, vorausgesetzt, dass die Figur in normaler Weise hergestellt wurde, zwei Abweichungen

vom ebenen bez. geradlinigen Verlauf, und zwar an den beiden Enden; im obersten Stück wird die Böschung allmählich schwächer, im untersten wird sie allmählich steiler, sodass also oben wie unten gewissermaassen ein Manco an Pulvermasse vorhanden ist. Fig. 5, welche sich auf Mohnsamen bezieht, zeigt dies des näheren; die Kreuze bezeichnen die mit dem Punktirapparat gemessenen Punkte, die Winkel geben die Böschung der verschiedenen Curvenstücke an; wie man

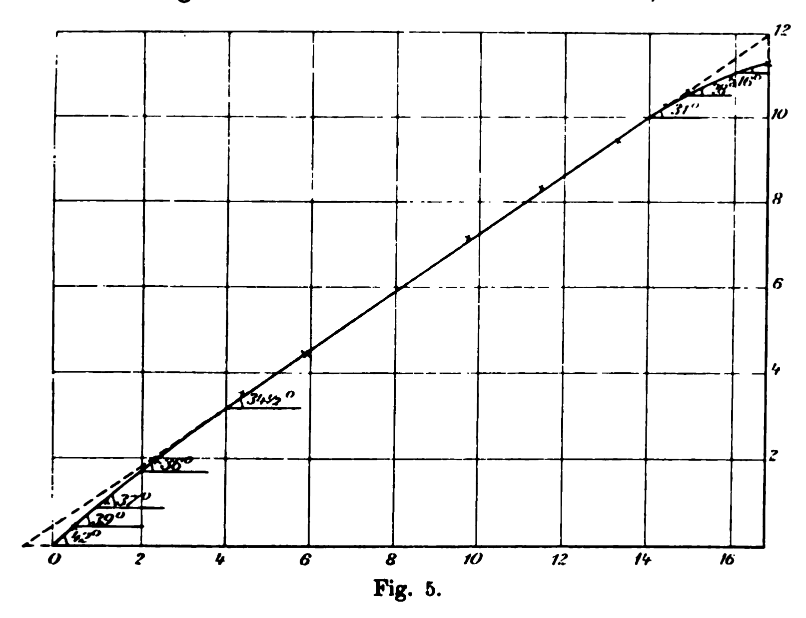



Fig. 5.

sieht, beginnt die Böschung unten mit 42°, nimmt rasch auf den Normalwert $34^1/_2{}^0$ und dann oben rasch bis auf 16° ab; von den ca. 20 cm der Böschungslinie entfallen auf das normale mittlere Stück etwa 13, auf das steile untere etwa 4, auf das flache obere etwa $2^1/_2$ cm; in anderen Fällen und bei anderen Stoffen sind diese Zahlen etwas andere.

Es ist einleuchtend, dass es sich hier um eine „Randwirkung", um einen Einfluss angrenzender Körper von abweichendem Aggregatzustande handelt, also um eine Erscheinung, die der capillaren Randwirkung bei Flüssigkeiten und festen Körpern analog ist. Wie diese Randwirkung zu stande kommt, davon wird man sich, was den unteren Rand angeht,

etwa folgende Vorstellung machen dürfen. Die Böschung ist, wie wir sahen, eine Function der Einsinktiefe der Körner von Schicht zu Schicht, und diese wieder hängt vom Druck der oberen Körner und der Leichtigkeit ab, mit der die unteren nachzugeben vermögen. Beide Factoren sind in allen Schichten gleich gross, ausgenommen die untersten und ganz besonders die allerunterste; denn in ihr haben die Körner erstens eine andere, weil durch die Reibung am Stoff der Basis mitbedingte, seitliche, und zweitens gar keine nach unten gerichtete Ausweichfähigkeit; und da der letztere Umstand den ersteren an Bedeutung weit übertrifft, so wird die Böschung hier unten stets (auch wenn die Reibung Korn—Basis kleiner sein sollte als die Reibung Korn—Korn) grösser sein, als in den übrigen Teilen. Man kann sogar noch weiter gehen und sagen: soweit wie die abnorme Böschung, reicht auch der Gegendrück der Basis hinauf; und da man vom Gegendruck auf den Druck schliessen darf, so erhält man hier einen wenn auch vielleicht nur ungefähren Anhaltspunkt für die Strecke — oder, besser gesagt, für die Schichtenzahl, durch welche sich bei pulverförmigen Massen der Druck fortpflanzt, ehe er erlischt (vgl. oben p. 179). Die Zahl dieser Schichten würde bei Mohnsamen etwa 4/0,128, also 30 betragen; indessen ist dies, da der Druck allmählich erlischt, keine Grösse mit exactem Grenzwert, sondern (wie z. B. die Elasticitätsgrenze) von der Genauigkeit der Beobachtung in steigendem Maasse abhängig. Bei Sand würden sich etwa 15 bis 20 Schichten ergeben.

Für die Abweichung am oberen Rande liegen die Verhältnisse nicht so einfach; indessen wird die folgende Betrachtung der Sachlage ziemlich nahe kommen; der Einfachheit halber möge dabei ein verticaler Längsschnitt durch die Sandmasse als ihr Repräsentant betrachtet werden. Irgend ein Korn drückt alsdann auf die beiden Körner, auf denen es ruht, auf das eine schräg nach vorn, auf das andere schräg nach hinten; beide Drucke sind gleich gross, solange die feste Verticalwand in genügender Entfernung ist. In den obersten Schichten aber findet der Druck nach hinten in der festen Wand, die hier noch im Bereiche der Druckfortpflanzung liegt, einen Widerstand, und die Folge wird sein, dass der grössere Teil des Druckes auf die vordere Componente abgewälzt wird,

öschung muss also, um dies auszugleichen, kleiner sein. ig. 6 sind diese Verhältnisse für ein normales, ein nahe unteren und ein nahe dem oberen Rande gelegenes Korn ıatisch angedeutet.

ɔ) *Einfluss der seitlichen Wände.* Zu der erörterten Randng kommt thatsächlich noch eine weitere hinzu, die von für die Herstellung der Böschungsfläche unentbehrlichen lelen Seitenwänden her-. Um diese Wirkung in völliger und charakteristischer zu erhalten, thut man uch vorn noch eine Verticalhinzuzufügen, sodass die ırmasse jetzt überall ausser an feste Wand anstösst; ɛann dann einfach ein oben ıs parallelepipedisches Geɔenutzen, muss aber einen

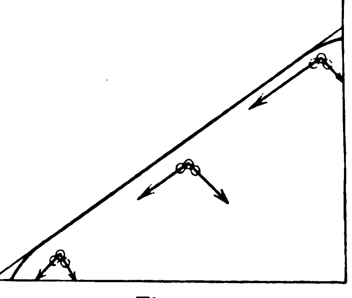


Fig. 6.

rschuss von Pulvermasse anwenden, damit diese auch an orderwand noch eine gewisse, wenn auch beliebig kleine annimmt. Die einfachste Methode, die im Folgenden riebene Böschungsfigur zu erhalten, besteht alsdann darin, man das Gefass um eine Basiskante stark kippt und dann eigneter Weise (nicht zu schnell und nicht zu langsam, ben p. 175) wieder aufrichtet; das Verfahren zu wirklichen ıngen zu verwenden, hat aber seine Bedenken, und es ıher zu solchen stets das exactere Aufschüttungsverfahren zt worden.

Es zeigt sich nun, dass weder die obere noch die untere ;renze der Masse eine gerade Linie ist; jene, d. h. der tt der Böschungsfläche mit der hinteren Verticalwand ist oben concav, diese, d. h. der Schnitt mit der vorderen ɔalwand, ist nach oben convex, d. h. dort steigt das Niveau den Seitenwänden an, hier fällt es nach den Seitenɔn ab. Bei kleiner Breite der Masse sind die ganzen ı gekrümmt, bei grösserer ist je das mittlere Stück gerad- und horizontal und nur die Enden gekrümmt (Fig. 7 u. 8). man vom obersten Querschnitt in Querschnitten nach , so erhält man Curven von abnehmender Concavität,

dann eine gerade Querlinie, endlich solche von zunehmender Convexität. Die Böschungslinien selbst sind infolge dessen verschieden steil, am kleinsten ist die Böschung in der mittelsten Böschungslinie, am grössten in den beiden in den Seitenwänden verlaufenden. Bei normaler Herstellung sind alle diese Linien (von der oberen und unteren Randwirkung abgesehen) gerade, die Böschungsfläche also eine zwar nicht ebene, aber

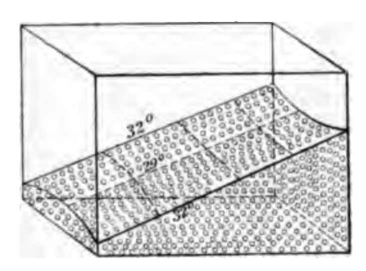



Fig. 7.

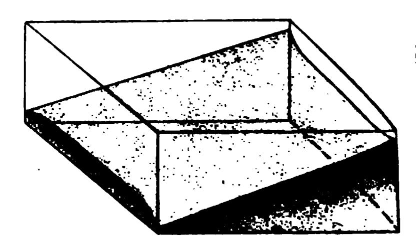


Fig. 8.

doch geradlinige Fläche; bei anderer Herstellung können die Böschungslinien, besonders die beiden äussersten, auch gekrümmt sein, und mit besonderer Vorliebe fallen diese letzteren concav aus; man muss also hier ganz besondere Sorgfalt auf die Herstellung der Figur verwenden. Zwei Beispiele mögen diese Randwirkung veranschaulichen (die absoluten Böschungswerte sind hier teilweise zu klein, weil die obere und untere Correction, die sich hier addiren, nicht angebracht ist):

Mohnsamen im Glastrog (Breite 19,8, Länge 22,6).

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oberer Stand[1] | links 8,1 | rechts 8,6 | Mitte 9,1 |
| Unterer Stand | „ 22,3 | „ 22,4 | „ 21,8 |
| Höhe | links 14,2 | rechts 13,8 | Mitte 12,7 |
| | 14,0 | | |
| Böschung | am Rande 31,8° | | in der Mitte 29,3° |
| | Differenz: 2,5°. | | |

1) Von einem höheren Niveau gerechnet.

**Wiederholt (entgegengesetzte Seite).**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oberer Stand | links 8,4 | rechts 8,0 | Mitte 9,0 |
| Unterer Stand | „ 22,2 | „ 22,3 | „ 21,7 |
| Höhe | links 13,8 | rechts 14,3 | Mitte 12,7 |
| | 14,0 | | |
| Böschung | am Rande 31,8° | | in der Mitte 29,3° |

Differenz: 2,5°.

**Glaskugeln im Holztrog (Breite 13,5, Länge 25,0).**

$$\left.\begin{array}{ll}\textbf{Links:} & \sigma_1 = \text{arctg}\,\dfrac{10{,}8}{25} = 23{,}3^\circ \\ \textbf{Rechts:} & \sigma_2 = \text{arctg}\,\dfrac{10{,}9}{25} = 23{,}5^\circ\end{array}\right\}\ \sigma' = 23{,}4^\circ$$

$$\textbf{Mitte:}\quad \sigma = \text{arctg}\,\frac{10{,}2}{25} = 22{,}2^\circ\Big\}\ \sigma = 22{,}2^\circ$$

Differenz: $\sigma' - \sigma = 1{,}2^\circ$.

Man kann sich von der Form dieser Böschungsfläche ein angenähertes Modell herstellen, indem man ein rechteckiges Cartonblatt nimmt, die schmäleren Seiten $a\,b$ und $c\,d$ durch Wegschneiden in concave Bögen von schwacher Krümmung verwandelt und nun die Ecken $a$ und $b$ und, in abnehmendem Maasse, die Kantenhälften $a\,m$ und $b\,n$ nach unten, gleichzeitig aber die Ecken $c$ und $d$ und die Kantenhälften $c\,m$ und $d\,n$ nach oben umbiegt, derart, dass die Kanten $a\,c$ und $b\,d$ gerade bleiben und das ganze Blatt, in bestimmter Neigung zwischen zwei verticale Wände gebracht, diese mit den entsprechenden Rändern $a\,b$ und $c\,d$ ihrer ganzen Länge nach berührt.

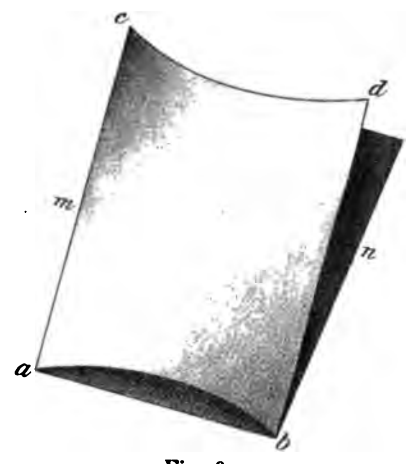



Fig. 9.

Das Wesentliche an dem in Rede stehenden Verhalten ist offenbar, dass die Böschung nach dem Rande hin grösser wird; und es ergiebt sich nach den früheren Ausführungen mit Leichtigkeit, wie auch diese Erscheinung auf den Gegendruck der festen Wand, in diesem Falle der Seitenwände, zurückzuführen ist; wenn in ihrer Nähe schon Gleichgewicht vorhanden ist, rollen in der Mitte noch Teilchen ab und bewirken damit oben eine Einsenkung, unten eine Erhöhung.

In der Wirklichkeit combiniren sich nun die Randwirkungen der Quer- und der Seitenwände, und die Böschungsfläche wird in Wahrheit noch verwickelter. In noch höherem Maasse ist das der Fall bei anderen Anordnungen, z. B. bei der Anlehnung einer Pulvermasse an eine Ecke mit verticalen Wänden. Da solche Fälle überdies nichts principiell Neues liefern, soll auf sie nicht weiter eingegangen, vielmehr nun zu den freien Figuren, die sich lediglich auf einer Basis aufbauen, ohne sich seitlich irgendwo anzulehnen, übergegangen werden.

**Die Pyramiden.**

Der erste Fall oder vielmehr die erste Klasse von Fällen ist zunächst mit wenigen Worten zu erledigen, wird aber später einer erneuten Besprechung bedürfen. Es ist das die Klasse der Figuren, die sich auf regulären Polygonen mit geraden Seiten aufbauen, d. h. der Pyramiden. Voranzuschicken ist ihnen der noch einfachere Fall eines unendlich langen Parallelstreifens als Basis, also des unendlich langen Doppeldaches als Böschungsfigur; sie besteht, wie ohne weiteres klar ist, aus einem horizontalen geraden First oder Grat und zwei von ihm nach beiden Seiten ausgehenden Ebenen von gleicher Böschung. Die untersten Streifen beider Flächen weichen auch hier ab, indem sie steiler sind, dagegen fällt die obere Abnormität mangels einer Verticalwand hier fort.

Ganz analog verhält es sich mit der dreiseitigen Pyramide auf dem gleichseitigen Dreieck als Basis, die, wenn es ein Material mit dem Böschungswinkel $70{,}5^0$ gäbe (also ein Material mit unendlich grosser Körnerreibung, vgl. oben p. 178), ein reguläres Tetraeder darstellen würde, in Wahrheit aber stets flacher ist; die vierseitige Pyramide auf dem Quadrat als Basis,

die bei einem Böschungswinkel von 54,7° die obere Hälfte eines regulären Octaeders darstellen würde, in Wahrheit aber auch stets flacher ist; die fünfseitige, sechsseitige Pyramide etc. Die Böschungsflächen sind bei allen ihnen Ebenen, nur dass die untersten Streifen durch grössere Steilheit aus diesen Ebenen herausfallen; anders ausgedrückt, die Böschungsflächen würden, als Ebenen durchgeführt, eine Basis mit etwas grösserer Seitenlänge, als sie wirklich ist, liefern.

Im übrigen lassen sich bei diesen Pyramiden die Böschungswinkel weit exacter messen als bei der an verticale Wand angelehnten Masse, und die in der Tabelle auf p. 180 angegebenen Zahlen sind thatsächlich meist aus Messungen an Pyramiden abgeleitet.

### Der Kegel.

Wir kommen nun zu der Figur, die sich über dem Kreise erhebt und die wir der Kürze halber als Kegel bezeichnen wollen, obwohl sie, wie wir sehen werden, nur in den gröbsten Zügen ein solcher ist.

Misst man die Höhe eines solchen Kegels und berechnet daraus die Böschung nach der Formel

$$\operatorname{tg} \sigma' = \frac{2h}{d}$$

($d$ Durchmesser der Basis), so findet man Werte für $\sigma'$, die deutlich kleiner sind als die Werte, die sich für die entsprechenden Stoffe bei der einfachen Böschungsfläche, dem Dach oder den Pyramiden fanden, die oben zusammengestellt sind und von nun an als *Normalwerte* $\sigma$ bezeichnet werden sollen. Für diese Differenz $\delta$ giebt die folgende kleine Tabelle eine Auswahl von Zahlen.

| Stoff | Böschung | | $\delta$ | Stoff | Böschung | | $\delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\sigma$ | $\sigma'$ | | | $\sigma$ | $\sigma'$ | |
| Sand Nr. 1 | 35,8 | 34,4 | 1,4 | Mohn | 34,6 | 33,7 | 0,9 |
| „ „ 4 | 35,2 | 33,9 | 1,3 | Leinsamen | 29,8 | 28,8 | 1,0 |
| „ „ 6 | 35,5 | 34,7 | 0,8 | Timothee | 29,3 | 28,3 | 1,0 |

Die Differenz ist nicht erheblich, aber deutlich und ziemlich gleichförmig, im Mittel etwas über 1°.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, welches die Ursache dieser Differenz ist. Denn nur in *einer* Hinsicht unterscheidet sich der vorliegende Fall von allen früheren, nämlich darin, dass, während bisher die Horizontalschnitte der Böschungsflächen, die Isohypsen, stets gerade Linien waren (von den Randwirkungen abgesehen), sie beim Kegel Kreise, also nach aussen convexe Curven sind. Oder, wie man es auch ausdrücken kann: während bisher die Böschungslinien innerhalb einer Böschungsfläche einander parallel verliefen, verlaufen sie jetzt von oben nach unten divergent. Die Böschungslinien sind aber zugleich die *Abrollbahnen* der Körner, und es ist einleuchtend, dass die Abrollmöglichkeit bei divergenten Bahnen grösser ist als bei parallelen, weil der Raum zur Aufnahme der abrollenden Körner sich erweitert und die abrollenden Körner sich gegenseitig weniger hinderlich sind. Man hat also den Satz: *Die Böschung ist bei convexen Isohypsen bez. divergenten Böschungslinien kleiner als bei geraden Isohypsen bez. parallelen Böschungslinien.*

Auf die Richtigkeit der gegebenen Erklärung giebt es zwei Proben; die eine soll sogleich gemacht, die andere auf später verschoben werden.

Wenn bei convexer Isohypse die Böschung schwächer ist als bei gerader, so wird sie des weiteren desto schwächer sein müssen, je stärker convex die Isohypse ist. Die Isohypsen des Kegels sind aber Kreise mit von der Basis nach oben zunehmender Convexität (wegen des abnehmenden Radius); es folgt sofort, dass die Böschung der Gleichgewichtsfigur über dem Kreise von unten nach oben abnehmen muss, dass also die Böschungslinien selbst nicht gerade, sondern ebenfalls convex sind, und dass somit die Figur kein Kegel mit einer Spitze, sondern eine complicirtere Figur mit einer abgerundeten Kuppe ist. Diese Thatsache ist auch ohne weiteres durch den blossen Anblick zu constatiren; es hätte aber sein können, dass dies nur eine Folge der unvollkommenen Herstellungsweise der Figuren wäre, während sich nun zeigt, dass es sich um eine organische Thatsache handelt.

Es ist klar, dass es nun nicht mehr genügt, die Höhe der Figur zu messen, sondern dass diese in einem verticalen Axialschnitte vollständig auspunktirt werden muss. Diese

Arbeit musste, um die verschiedenen Einflüsse festzustellen, einmal bei verschiedenen Basisgrössen, dann aber auch bei verschiedenen Pulverarten durchgeführt werden. Es möge genügen, hier eine solche doppelte Messungsreihe in extenso anzugeben und zu sehen, zu welchen Folgerungen sie führt. Die erste Columne (I) giebt die horizontalen Coordinaten längs eines Basisdurchmessers, die zweite (II) die Höhen; beide Reihen beziehen sich auf Mohnsamen über einem Zinkkreis von 30 cm Durchmesser als Basis, aber jede auf eine neu hergestellte Figur.

| Erste Reihe. | | | | Zweite Reihe. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | II. | I. | II. | I. | II. | I. | II. |
| 0,00 | 0,00 | 16,60 | 9,03 | 0,00 | 0,00 | 15,93 | 9,05 |
| 2,34 | 2,00 | 18,29 | 8,07 | 0,71 | 0,67 | 17,13 | 8,65 |
| 4,71 | 3,64 | 19,73 | 7,13 | 1,31 | 1,16 | 18,64 | 7,83 |
| 6,38 | 4,75 | 21,35 | 6,11 | 2,07 | 1,73 | 20,31 | 6,85 |
| 8,25 | 6,03 | 22,75 | 5,12 | 2,84 | 2,30 | 21,77 | 5,90 |
| 9,87 | 7,10 | 24,84 | 3,79 | 3,85 | 3,04 | 23,08 | 4,96 |
| 12,22 | 8,51 | 26,88 | 2,33 | 4,66 | 3,57 | 25,29 | 3,52 |
| 15,07 | 9,49 | 28,23 | 1,46 | 5,51 | 4,11 | 26,82 | 2,53 |
| | | 29,88 | 0,00 | 6,24 | 4,60 | 27,86 | 1,74 |
| | | | | 7,16 | 5,23 | 28,71 | 1,09 |
| | | | | 8,39 | 5,97 | 29,87 | 0,00 |
| | | | | 9,38 | 6,60 | | |
| | | | | 11,00 | 7,59 | | |
| | | | | 12,43 | 8,45 | | |
| | | | | 13,20 | 8,86 | | |
| | | | | 14,13 | 9,19 | | |
| | | | | 14,97 | 9,33 | | |

Diese Zahlen sind in Fig. 10 graphisch dargestellt; es ist aber der absteigende Ast jeder Curve teils zur Raumersparnis, teils um den Grad der Uebereinstimmung zu zeigen, umgeklappt, sodass er im wesentlichen mit dem aufsteigenden Aste zusammenfällt; die vier Gruppen von Werten sind durch die Zeichen × ⁕ ○ ⊙ angedeutet.

Um die Natur dieser Curve festzustellen, könnte man einfach sagen: eine gerade Linie ist es nicht, die nächst einfache Curve ist eine solche zweiten Grades; und da das untere Stück (von der Randwirkung abgesehen) bei genügend grosser

Basis jedenfalls nahezu geradlinig ist, kann es unter diesen nur eine Hyperbel, oder vielmehr der untere Zweig einer

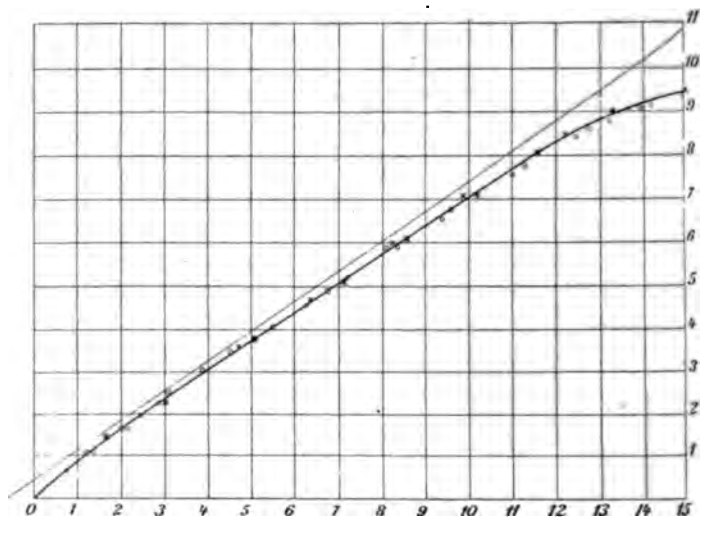



Fig. 10.

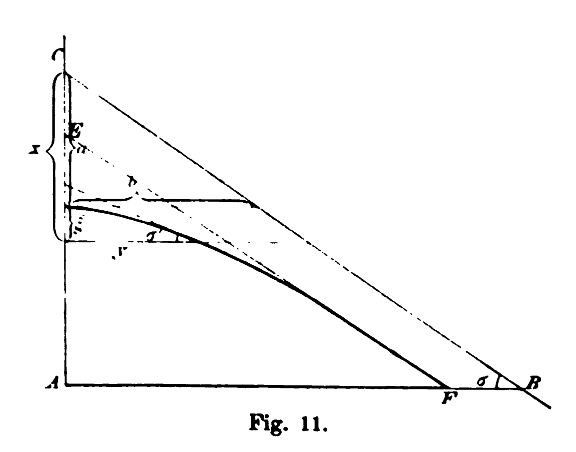



Fig. 11.

solchen sein. Man kann auch, etwas specieller, so argumentiren: In erster Näherung ist die Böschung constant, nämlich:

$$\operatorname{tg} \sigma = \frac{x}{y}$$

(Fig. 11); wegen der Convexkrümmung des Horizontalschnittes der Böschungsfläche ist aber hiervon ein Betrag abzuziehen, der desto grösser ist, einmal je kleiner $x$, und zweitens je kleiner $y$ ist (denn beides vergrössert die Convexität); man erhält also ($a^2$ eine Constante):

$$\operatorname{tg} \sigma' = \frac{x}{y} - \frac{a^2}{x\,y},$$

oder

$$\operatorname{tg} \sigma' = \operatorname{tg} \sigma \cdot \frac{x^2 - a^2}{x^2};$$

das ist aber eine Form der Hyperbelgleichung; eine andere ist:

$$\operatorname{tg} \sigma' = \operatorname{tg} \sigma \cdot \frac{y^2}{b^2 + y^2},$$

und $a$ und $b$ sind die Halbaxen der Hyperbel. Man findet also:

*Die Gleichgewichtsfigur über dem Kreise ist der über diesem Kreise liegende Teil der unteren Schale eines zweischaligen Rotationshyperboloids mit verticaler Hauptaxe und einem Axenverhältnis gleich dem Tangens der Normalböschung des Pulvers.*

Um die Constanten $a$ und $b$, d. h. die Halbaxen zu berechnen, genügt es, zwei Wertepaare herauszugreifen, wie sie die Curve (Fig. 10) liefert; die horizontalen Coordinaten sind dabei, um die $y$ der gewöhnlichen Hyperbelgleichung zu liefern, von der Mittelaxe aus zu rechnen, d. h. die Zahlen der Figur sind von 15 abzuziehen; die verticalen Coordinaten sind vom Scheitel nach unten zu rechnen, d. h. von 9,41 abzuziehen, um die Scheitelabscisse $\xi$ zu liefern, wozu dann noch die über dem Scheitel bis zum Asymptotenschnittpunkt (der idealen Kegelspitze) reichenden Strecke, d. h. die halbe Hauptaxe $a$ zu fügen ist, um die Mittelpunktsabscisse $x$ zu bekommen. Man erhält dann z. B. folgende zwei Gleichungen:

$$\frac{(2{,}29 + a)^2}{a^2} - \frac{5^2}{b^2} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{(5{,}62 + a)^2}{a^2} - \frac{10^2}{b^2} = 1,$$

und aus ihnen:

$$a = 1{,}50 \qquad b = 2{,}16,$$

und endlich:

$$\sigma = \operatorname{arctg} \frac{a}{b} = 34{,}7^0.$$

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Curve, sowie die successiven Böschungen $\sigma'$ in Schichten von je 1 cm zeigt folgende Tabelle:

| $y$ | $\xi$ beobachtet | $\xi$ berechnet | $\varDelta$ | $\sigma'$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 8,0° |
| 1 | 0,14 | 0,15 | + 0,01 | 20,8 |
| 2 | 0,52 | 0,54 | + 0,02 | 29,7 |
| 3 | 1,09 | 1,07 | − 0,02 | 30,5 |
| 4 | 1,67 | 1,66 | − 0,01 | 31,8 |
| 5 | 2,29 | 2,29 | 0 | 32,6 |
| 6 | 2,93 | 2,93 | 0 | |
| 7 | 3,59 | 3,59 | 0 | |
| 8 | 4,24 | 4,26 | + 0,02 | |
| 9 | 4,93 | 4,93 | 0 | 34,3 |
| 10 | 5,62 | 5,62 | 0 | |
| 11 | 6,26 | 6,29 | + 0,03 | |
| 12 | 6,97 | 6,97 | 0 | |
| 13 | 7,70 | 7,66 | − 0,04 | 37,6 |
| 14 | 8,47 | 8,34 | − 0,13 | 43,2 |
| 15 | 9,41 | 9,03 | − 0,38 | |

Die Uebereinstimmung ist eine vollkommene, nur in den beiden untersten Centimeterschichten macht sich die uns schon bekannte Randwirkung durch steilere Böschung bemerklich; in der Basis selbst ist die Böschung ungefähr 47°.

Als charakteristischste Constanten für die Natur des Kegels wird man die Böschung $\sigma$ und die Halbaxe $a$ anzugeben haben; letztere ist nämlich einfach die Tiefe der wirklichen abgerundeten Kuppe unter der idealen Kegelspitze, die Abrundung, wie wir kurz sagen wollen. Allerdings hat dieser ideale Kegel $ACB$ eine etwas grössere Basis als die wirkliche Figur, weil die Asymptoten die Curve in der Basis noch nicht berühren (Fig. 11), und man könnte daher als Idealkegel vielleicht besser den die Figur in der Basis berührenden Kegel $AEF$ bezeichnen, der eine tiefer liegende Spitze und auch eine ein wenig sanftere Böschung hat; er ist aber mathematisch nicht so einfach zu definiren und wegen der Randwirkung, durch welche die Curve unten modificirt wird, nicht genau zu messen, es möge daher bei dem Asymptotenkegel als Vergleichskegel verbleiben.

Durch *Böschung* und *Abrundung* ist bei gegebener Basis die Gleichgewichtsfigur vollständig bestimmt. Dass die Böschung für eine bestimmte Pulverart immer dieselbe, dagegen für verschiedene verschieden ist, wissen wir bereits; es frägt sich nun, wie sich die Abrundung in verschiedenen Fällen verhält.

Zunächst bei einem und demselben Pulver über verschieden grossen Basiskreisen. Hier könnte man im ersten Augen-

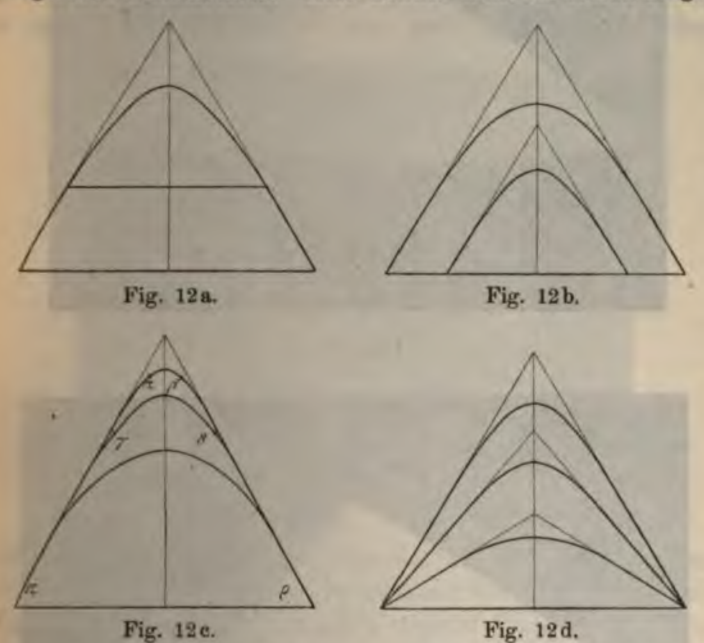


Fig. 12a. Fig. 12b.

Fig. 12c. Fig. 12d.

blick auf den Gedanken kommen, es möchten alsdann ähnliche Figuren entstehen, d. h. über dem kleineren Kreise möchte sich eine in demselben Verhältnis kleinere Figur erheben, also mit derselben Böschung, aber in gleichem Verhältnis kleinerer Abrundung. Dies ist aber nicht der Fall und kann nicht der der Fall sein. Es entsteht vielmehr über der kleineren Basis genau dasselbe Hyperboloid mit genau ebenso grosser Abrundung; es unterscheidet sich von dem andern nur dadurch, dass es weniger weit nach unten reicht, dass es durch die Basis an einer höheren Stelle abgeschnitten wird; es ist ein kleineres Stück ausgebildet (Fig. 12a).

Will man ähnliche Hyperboloide erhalten, so muss man Pulver benutzen, deren Korngrössen bei sonst gleichen Verhält-



Fig. 13a.



Fig. 13b.

nissen (namentlich gleichem Böschungswinkel) sich selbst wie di Basisgrössen verhalten (d. h. die Korndurchmesser wie die Basis

durchmesser). Es wird dann das gröbere Korn auch eine grössere Abrundung liefern, wenigstens wenn man sie in Centimetern misst; sie wird aber, in Körnerzahl gemessen, ebenso gross sein, und da auch die Basis, in Körnerzahl gemessen, in beiden Fällen gleich ist, hat man vollkommene Aehnlichkeit (Fig. 12b).

Nimmt man jetzt bei *gleicher* Basisgrösse verschiedene Korngrössen, so ändert sich an den letzten Betrachtungen im Princip nichts, man erhält auch jetzt ähnliche Hyperboloide; sie sehen nur nicht ähnlich aus, weil sie bei verschiedener



Fig. 13c.

Grösse der Abrundung nach unten hin absolut gemessen gleich weit, also verhältnismässig verschieden weit ausgebildet sind (Fig. 12c); dass sie ähnlich sind, erkennt man, wenn man entsprechende Hyperbelstücke miteinander vergleicht ($\alpha\beta$, $\gamma\delta$, $\pi\varrho$).

Haben in den beiden miteinander verglichenen Fällen die Pulver endlich auch verschiedene Böschung, so wird ausser $a$ auch $\sigma$ verschieden gross, und die Hyperboloide werden einander unähnlich (Fig. 12d).

In Fig. 13a, 13b und 13c sind die Kegel für groben Sand ($\sigma = 35$, $a = 0{,}8$), feinen Sand ($\sigma = 35$, $a = 0{,}3$) und Glasschrot ($\sigma = 22$, $a = 0{,}5$), alle auf derselben Basis[1]), wiedergegeben; bei Fig. 13a sind $\sigma$ und $a$ gross, bei Fig. 13b $\sigma$ gross, $a$ klein, bei Fig. 13c beide klein.

1) In den Photogrammen sind die Dimensionen versehentlich etwas verschieden ausgefallen.

Als Zahlenbeispiele für die Werte von $a$ und $b$ bei verschiedenen Pulvern werden die folgenden genügen. Der Vergleich von Mohnsamen (vgl. oben) und Sand Nr. 4 ergiebt:

| | $d$ | $a$ | $b$ |
|---|---|---|---|
| Mohnsamen . . | 0,128 | 1,50 | 2,16 |
| Sand Nr. 4 . . | 0,063 | 0,71 | 1,02 |

es ist also sowohl das Verhältnis der Korndurchmesser als das Verhältnis entsprechender Hyperboloidaxen nahezu 2 : 1. Für Glasschrot erhält man

$$a = 0,51 \qquad b = 1,29,$$

also trotz des etwa gleichen Korns wie bei Sand Nr. 4 kleinere Werte wegen der geringeren Böschung. Umgekehrt haben die benutzten Porzellankugeln sehr grosses Korn und entsprechend die grossen Werte

$$a = 2,0 \qquad b = 4,4;$$

die Genauigkeit der Werte wird übrigens mit abnehmender Böschung immer geringer, weil die bei der Hyperbel bekanntlich ohnehin sehr labile Berechnung der Axen hier immer labiler wird.

Es ist übrigens klar, dass das Hyperboloid nur eine erste Annäherung darstellt, da eben infolge der Ersetzung des Kegels (Fig. 11) durch ein Hyperboloid auch die Correction wegen der Convexität der Isohypsen wieder eine andere wird; indessen ist schon dieses zweite Glied der Reihe kaum grösser als die Beobachtungsfehler.

### Der Krater.

Es ist oben (p. 190) noch von einer zweiten Probe auf die Richtigkeit der Annahme, dass die Minderböschung beim Kegel eine Folge der Convexität seiner Horizontalschnitte bez. der Divergenz seiner Böschungslinien sei, gesprochen worden. Es muss nämlich alsdann auch eine *stärkere* Böschung als die normale erzielt werden können, falls es eine Gleichgewichtsfigur giebt, deren Isohypsen concav nach der Luftseite sind, deren Böschungslinien also nach unten convergiren, sodass das Abrollen der Körner nicht erleichtert, sondern sogar erschwert ist. Eine solche Figur ist der Krater, und man erhält sie im

Princip, wenn man als Basis die unendliche Horizontalebene mit einem kreisförmigen Loche benutzt; in der Praxis muss man, um die Figur nach aussen zu begrenzen, als Basis einen grossen Kreis mit einem kleineren Loch in der Mitte nehmen und auf den Rand des grossen Kreises einen cylinderförmigen Mantel von geeigneter Höhe aufsetzen. Die Sandmasse grenzt dann an diesen Mantel in einem Kreise und senkt sich von diesem allseitig bis zum Lochrande herab, sie bildet also einen kreisförmigen Krater.

Nach den Betrachtungen beim Kegel bedarf es nun keiner weiteren Erörterung, um einzusehen, wie sich hier die Verhältnisse gestalten. Unten an der Krateröffnung, wo der Horizontalschnitt (eben diese Oeffnung) am stärksten concav ist, setzt die Böschung mit einem übernormalen Werte ein, sie wird nach oben erst rasch und dann langsamer kleiner und nähert sich asymptotisch dem Normalwerte. Hieraus ergiebt sich, dass in diesem dem Kegel entgegengesetzten Falle die Böschungslinien trotzdem ebenfalls convex sind (nicht concav, wie man vielleicht hätte erwarten können), und zwar deshalb, weil sich zwei Umkehrungen aufheben: beim Kegel wird die *Convexität* der Isohypsen nach oben *stärker*, beim Krater wird ihre *Concavität* nach oben *schwächer*.

Man sieht nun sofort ein, dass der verticale Axialschnitt der Figur auch hier vom Charakter der Hyperbel ist; nur liegt hier die die Zweige schneidende Axe nicht vertical, sondern horizontal, und der Schnitt stellt (Fig. 14) nicht einen ganzen Hyperbelzweig, sondern zwei Stücke je eines solchen Zweiges dar, und zwar desto näher je die ganze obere Hälfte eines solchen Zweiges, je kleiner die Oeffnung ist. Für unendlich kleine Oeffnung sind es die vollständigen oberen Hälften der Zweige; aber man sieht, da sich diese Zweige Rücken gegen Rücken berühren, zugleich ein, dass es nicht die Zweige einer und derselben, sondern Zweige zweier congruenter, aber verschieden gelegener Hyperbeln sind. Man sieht daher von dem einen der Zweige besser ganz ab, lässt die Figur durch Rotation des anderen entstehen und erhält das Resultat:

*Die Gleichgewichtsfigur über einer Basis mit kreisförmiger Oeffnung ist die Rotationsfigur eines oberen Stückes eines Zweiges einer horizontal gelegenen Hyperbel um die durch das Oeffnungs-*

*centrum gehende Verticalaxe.* Sie hat grosse Aehnlichkeit mit dem oberen Teil eines einschaligen Rotationshyperboloids, ist aber kein solches.

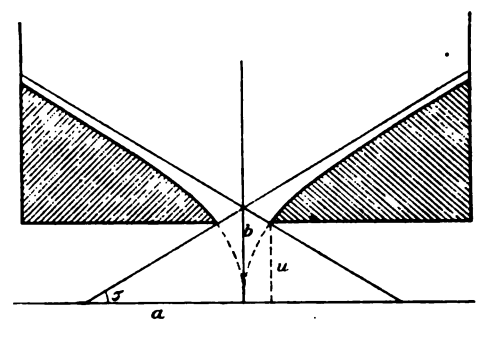



Fig. 14.

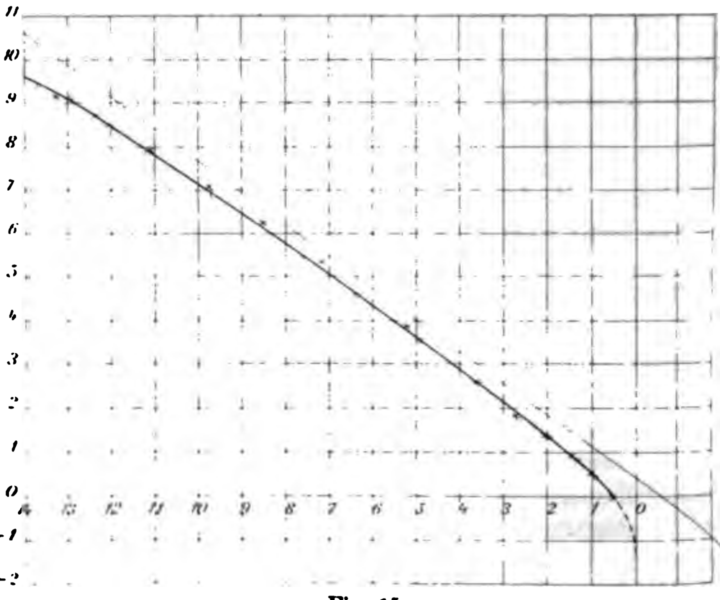



Fig. 15.

Das Axenverhältnis ist auch hier gleich dem tang des Böschungswinkels, nur mit Vertauschung der Rolle der beiden Axen, also bei gleicher Bezeichnung:

$$\sigma = \operatorname{arctg} \frac{b}{a} ;$$

ınd beim Kegel $b > a$, ist hier $a > b$. Die Böschung ist halben übernormal, wird nach unten immer grösser und n Rande des Kraterloches desto grösser, je kleiner dieses ür unendlich kleines Loch wird sie 90°. In der That man schon bei Löchern, die noch mehrfachen Kornmesser haben, sehr grosse Böschungen beobachten; die ır stauen sich eben, und keines lässt die anderen herunter-

.

)ie Berechnung der Constanten $a$ und $b$ ist hier noch r als beim Kegel, da gerade das Scheitelstück der Curve wenn es auch durch Wahl sehr kleiner Kraterőffnung ıinert werden kann, und weil die Tiefe $u$ des Scheitels der Basis als neue Unbekannte hinzukommt. Es gedaher für dasselbe Material, auf das sich die Kegelen beziehen, nämlich Mohnsamen, die zusammengeklappte ı mit den beiderseits beobachteten Werten (× ○) wiederıen und das Endergebnis anzuführen. $\xi$ bedeutet hier orizontale Entfernung vom Lochcentrum, $y$ die Höhe über Basis; der Lochdurchmesser beträgt 1 cm, der Mantelımesser 28 cm.

| $\xi$ | $y$ | $\sigma'$ |
|---|---|---|
| 14 | 9,62 | 28,0° |
| 13 | 9,09 | 30,1 |
| 12 | 8,51 | 33,4 |
| 11 | 7,85 | |
| 10 | 7,17 | |
| 9 | 6,49 | 34,3 |
| 8 | 5,81 | |
| 7 | 5,18 | |
| 6 | 4,44 | 35,7 |
| 5 | 3,72 | 37,6 |
| 4 | 2,95 | |
| 3 | 2,16 | 38,5 |
| 2 | 1,86 | 39,7 |
| 1 | 0,53 | 46,6 |
| 0,5 | 0,00 | |

$u = 1,24$

$a = 2,40, \quad b = 1,66$

$\sigma = 34,7°$

$\sigma_0$ (Böschung in der Basis) ungefähr 55°

Der Wert von $\sigma$ stimmt mit dem Kegelwert genau überein, $a$ und $b$ sind hier etwas grösser als dort $b$ und $a$, stimmen aber auch noch leidlich; am Mantelrande zeigt sich wieder die abflachende Randwirkung.

### Der Ringwall.

Lässt man jetzt, unter Beibehaltung der kreisförmigen Basis mit kreisförmigem Loch in der Mitte, den Mantel fort, so erhält man eine Combination von Kegel (aussen) und Krater (innen) mit einem horizontalen, kreisförmigen Grat als Schnittlinie. Man kann diese Figur als Ringwall oder Ringdach be-

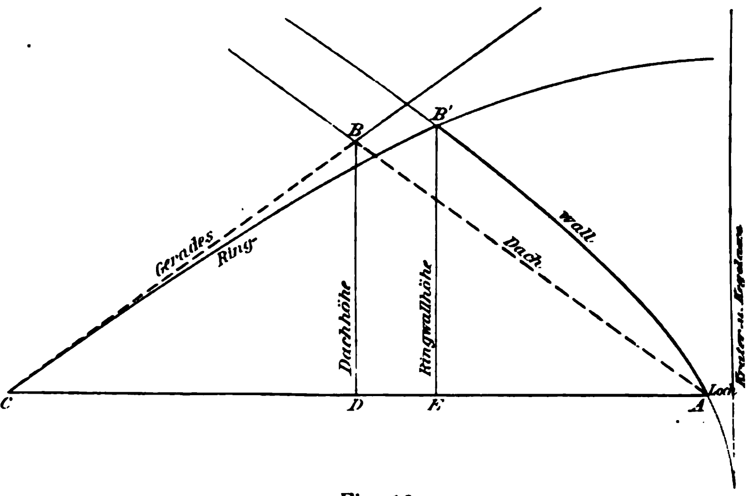



Fig. 16.

zeichnen, letztere Bezeichnung deutet an, dass die Figur aus dem geraden Dache durch Zusammenbiegen entstanden gedacht werden kann. Die bei Kegel und Krater erörterten Verhältnisse haben aber zur Folge, dass der Ringwall vom geraden Dach nicht unwesentlich abweicht. Denn während die beiden Böschungen des Daches gleich gross sind, ist beim Ringwall die innere grösser als die äussere; die Böschungslinien sind nicht wie dort gleich lang, sondern die äussere ist länger als die innere; sie sind auch nicht gerade, sondern convex, und zwar (Fig. 16) wird die äussere von unten nach oben, die innere von oben nach unten immer stärker convex; der Böschungswinkel, der schon oben am Grat nach innen

rösser ist als nach aussen, wird nach unten beiderseits immer
rösser, aber aussen in abnehmendem, innen in zunehmendem
lasse; innen ist er mindestens, aussen höchstens normal.
us dem Dachquerschnitt $ABC$ wird daher der Wallquer-
chnitt $AB'C$, und der Grat unterscheidet sich in doppelter
linsicht von dem des geraden Daches: 1. er liegt nicht über
er Mitte des Querschnittes, sondern mehr nach innen, und
. (was wieder hiervon eine Folge ist) er ist höher gelegen;
ie erste Abweichung ist die stärkere.

Obgleich auch einige Ringwälle durchpunktirt worden sind,
rird es sich erübrigen, Zahlenreihen und Curven hier wieder-
ugeben, da sie sich im wesentlichen aus den unteren Stücken
on Kegel und Krater zusammensetzen. Um aber eine An-
chauung von der Grösse der oben angegebenen Abweichungen
om geraden Wall zu geben, sollen einige Zahlen mitgeteilt
rerden, wie sie durch einfache Messung mit Cirkel und Maass-
tab gewonnen werden. Sie beziehen sich auf Mohnsamen
md zwei verschiedene Ringe, einen kleinen mit grossem Loch
md einen grossen mit kleinem Loch. $R$ ist der Kreisradius,
der Lochradius; $s_i$ und $s_a$ sind die Längen der inneren und
ler äusseren Böschungslinien (von ihrer Krümmung abgesehen),
$_i$ und $a_a$ ihre Projectionen auf die Basis, $\sigma_i$ und $\sigma_a$ der innere
md der äussere Böschungswinkel; $\delta s$, $\delta a$, $\delta \sigma$ die betreffen-
len Differenzen zwischen innen und aussen (die beim geraden
Vall Null sein würden); $h$ die Grathöhe, $\varrho$ der Gratradius,
$h$ und $\delta \varrho$ ihre (bei $h$ positive, bei $\varrho$ negative) Abweichung
on den Werten beim geraden Dach (es ist offenbar
$\varrho = \frac{1}{2}(r + R) - \varrho = \frac{1}{2}\delta a$).

Kleiner Ring; $r = 2$, $R = 10$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $s_i = 4{,}71$ | $a_i = 3{,}72$ | $\sigma_i = 37{,}3$ | $h = 2{,}84$ | $\varrho = 5{,}72$ |
| $s_a = 5{,}16$ | $a_a = 4{,}28$ | $\sigma_a = 33{,}6$ | | |
| $\delta s = 0{,}45$ | $\delta a = 0{,}56$ | $\delta \sigma = 3{,}7$ | $\delta h = 0{,}12$ | $\delta \varrho = -0{,}28$ |

Grosser Ring; $r = 0{,}5$, $R = 15$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $s_i = 8{,}34$ | $a_i = 6{,}53$ | $\sigma_i = 39{,}9$ | $h = 5{,}52$ | $\varrho = 7{,}03$ |
| $s_a = 9{,}54$ | $a_a = 7{,}97$ | $\sigma_a = 34{,}3$ | | |
| $\delta s = 1{,}20$ | $\delta a = 1{,}44$ | $\delta \sigma = 5{,}6$ | $\delta h = 0{,}52$ | $\delta \varrho = -0{,}72$ |

Bei dem kleinen Ringe ist also $\sigma_t$ übernormal, $\sigma_a$ unternormal, bei dem grossen (wegen des kleinen Loches) $\sigma_t$ stark übernormal, $\sigma_a$ (wegen des grossen Basisradius) kaum noch unternormal. Die Längen- und Höhendifferenzen bewegen sich zwischen 1 mm und $1\,^1/_2$ cm. Alle diese Abweichungen sind schon durch den blossen Anblick recht gut zu constatiren und geben dem Ringwall ein bestimmtes Gepräge.

**Nochmals die Pyramiden. Ihre Kanten- und Spitzenabrundung.**

Wir kehren nun nochmals zu den Pyramiden zurück, um zu prüfen, ob sie wirklich Pyramiden im mathematischen Sinne des Wortes sind; von der uns schon bekannten grösseren Steilheit über der Basis (Randwirkung) ist dabei abzusehen.

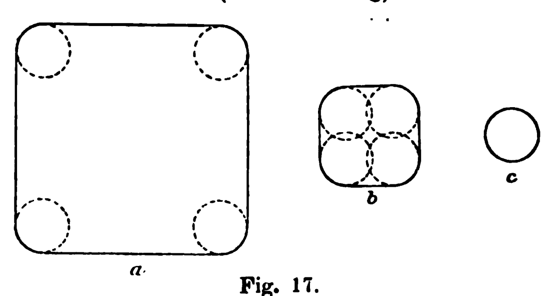



Fig. 17.

Wenn oben gesagt wurde, die Isohypsen der Pyramiden seien gerade Linien, so ist das nicht ganz richtig; denn sie sind drei, vier oder mehr in Eckpunkten aneinander stossende gerade Linien, und diese Ecken sind Stellen, an denen die Horizontalconvexität unendlich gross ist. Von jedem solchen Eckpunkte geht nicht eine, sondern es gehen von ihm zwei Abrolllinien (Linien grösster Steilheit) aus, nämlich je eine in jeder der in der Kante zusammenstossenden Flächen; und, was noch mehr besagt, diese Abrolllinien sind für jeden Kantenpunkt andere, sodass gewissermaassen jeder von diesen eine Abrollbahn ungestört für sich hat.

Nun sahen wir beim Kegel, dass, je convexer der Horizontalschnitt ist, desto geringer die Böschung wird, und dass sie für unendlich starke Convexität schliesslich Null wird. Ueberträgt man dies auf unseren Fall, so sieht man ein, dass eine scharfe Kante kein Gefälle haben kann, und dass um-

ekehrt jede scheinbare Kante, die Gefälle hat, keine scharfe Kante sein kann, sondern einen Krümmungsradius von endichem Betrage besitzt. Verfolgt man nun die Isohypsen von nten nach oben (Fig. 17), so sieht man, dass die abgerundeten Ecken, die ungeändert bleiben, gegenüber den immer kürzer erdenden geraden Stücken immer mehr das Uebergewicht ewinnen, bis sie schliesslich, aneinanderstossend, einen Kreis ilden; die Kanten hören jetzt auf, der oberste Teil der Böschungsigur ist (wie über dem Kreise als Basis) ein abgerundeter Kegel.

*Die Gleichgewichtsfigur über dem regulären Polygon ist also ine Pyramide mit abgerundeten Kanten und abgerundeter Spitze.*

Dieses theoretische Resultat wird schon durch den blossen Anblick der Pyramiden bestätigt; bei Ausschluss von Abormitäten durch Backung, Abbruch etc. entstehen niemals scharfe Kanten und Spitzen, und es ist das nicht, wie man glauben könnte, eine Unvollkommenheit, sondern n der Natur der Sache begründet. Nur orizontale Kanten können scharf sein.

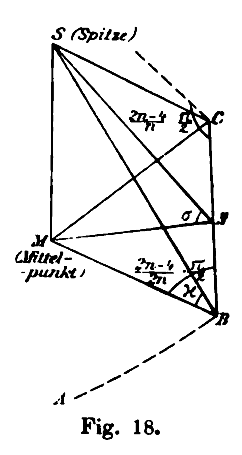


Fig. 18.

Man kann sogar noch weiter gehen und ngeben, welchen Grad von Abrundung lie Kanten der Pyramiden theoretisch aben müssen. Für ein bestimmtes Puler ergiebt nämlich die Gleichgewichtsgur über dem Kreise, also das Hyperloid, eine Beziehung zwischen Horiontalkrümmung und Böschung; in der abelle p. 194 ist das die Beziehung ischen $y$ (Radius der Isohypsen) und $\sigma'$. ndererseits entspricht bei einer regulen $n$-seitigen Pyramide der Flächenböschung $\sigma$ eine bemmte Kantenböschung $\varkappa$, gemäss den Formeln (vgl. Fig. 18)

$$\operatorname{tg}\sigma = \frac{SM}{MN}, \quad \operatorname{tg}\varkappa = \frac{SM}{MB},$$

$$MB = \frac{MN}{\sin MBN} = \frac{MN}{\sin \frac{1}{2n} \cdot (2n-4) \frac{\pi}{2}},$$

o schliesslich:

$$\varkappa = \operatorname{arctg}\left(\operatorname{tg}\sigma \, . \, \sin\left(\frac{2n-4}{2n} \, \frac{\pi}{2}\right)\right);$$

für die 3-, 4-, 5- und 6-seitige Pyramide wird z. B.

$$\varkappa_3 = \operatorname{arctg}(\sin 30^0 . \operatorname{tg} \sigma_3), \quad \varkappa_4 = \operatorname{arctg}(\sin 45^0 . \operatorname{tg} \sigma_4),$$
$$\varkappa_5 = \operatorname{arctg}(\sin 54^0 . \operatorname{tg} \sigma_5), \quad \varkappa_6 = \operatorname{arctg}(\sin 60^0 . \operatorname{tg} \sigma_6),$$

und speciell für $\sigma = 35^0$ (runder Wert für Sand, Mohnsamen etc.)

$$\varkappa_3 = 19{,}3^0, \quad \varkappa_4 = 26{,}3^0, \quad \varkappa_5 = 29{,}6^0, \quad \varkappa_6 = 31{,}2^0.$$

Wenn man nun diese Böschung $\varkappa$ mit der beim Hyperboloid in den einzelnen Höhenschichten gefundenen Böschung $\sigma'$ identificirt, so findet man ein zugehöriges $y$, und dieser Wert giebt den Radius der Abrundung, welche die Kanten der betreffenden Pyramide haben müssen. Relativ am schärfsten werden also die Kanten der dreiseitigen Pyramide sein, weniger die der vierseitigen etc. Bei derselben Pyramide werden ferner die Kanten desto runder sein, je grösser das Korn des Pulvers ist. Diese Schlüsse werden durch die Beobachtung vollauf bestätigt.

Um auch eine zahlenmässige Vergleichung zu geben, sei das Beispiel der quadratischen Pyramide aus Sand Nr. 4 angeführt; für dieses Material ergiebt sich aus der (hier nicht mitgeteilten) Hyperbel, dass

$$\varkappa = 26{,}3^0 \text{ wird für } y = 0{,}80.$$

Um andererseits die Kantenabrundung wirklich zu messen, bieten sich verschiedene Verfahren dar; bei der Ausführung erweisen sie sich aber als recht heikel, und es ist, bei der Kleinheit der zu messenden Grösse, nur auf ungefähre Resultate zu rechnen. Am besten bewährte sich noch das folgende Verfahren. Man geht mit dem Messapparat in bestimmter Höhe längs einer Pyramidenseite geradlinig weiter, derart, dass die Verticalspitze den Sand, solange man den Kanten nicht zu nahe kommt, eben berührt; bei der Annäherung an die Kanten findet dann die Berührung nicht mehr statt, man muss vielmehr die Spitze mehr und mehr senken. Auf diese Weise erhält man die Grösse $\delta h$ (Fig. 19); aus ihr ergiebt sich zunächst die horizontale Abrundung $\delta u$ nach der Formel

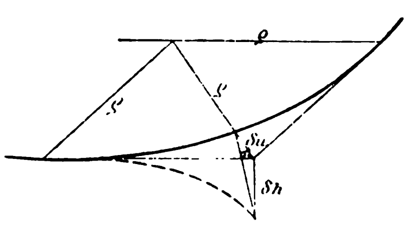


Fig. 19.

$$\delta u = \frac{\delta h}{\operatorname{tg} \varkappa}$$

und daraus der Radius der Krümmung bei der quadratischen Pyramide nach der Formel:

$$\varrho + \delta u = \varrho\sqrt{2}, \quad \varrho = \frac{\delta u}{\sqrt{2} - 1},$$

also schliesslich:

$$\varrho = \frac{\delta h}{\operatorname{tg} \varkappa (\sqrt{2} - 1)} = 0{,}49 \, . \, \delta h \, .$$

Eine Messungsreihe von Kante zu Kante ergab nun z. B.

| $x =$ | 0,00 | 0,33 | 0,77 | 0,87 ... 6,31 | 6,37 | 6,63 | 6,90 | 7,28 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $h =$ | −0,11 | −0,05 | −0,01 | 0,00 | −0,01 | −0,03 | −0,06 | −0,12, |

im Mittel aus beiden Enden wird also $\delta h = 0{,}115$ und $\varrho = 0{,}56$. Drei ähnliche Reihen in anderer Höhe oder in anderen Flächen derselben Pyramide ergaben $\varrho = 0{,}66$; $0{,}62$; $0{,}55$, also alle vier im Mittel

$$\varrho = 0{,}60.$$

Dieser Wert stimmt zwar roh mit dem theoretischen (0,80) überein, ist aber, wie die Einzelwerte zeigen, doch deutlich kleiner; die Ursache (es wären deren mehrere denkbar) möge dahingestellt bleiben. Bei der sechsseitigen Pyramide ergab dasselbe Material etwa $\varrho = 1{,}6$, d. h. fast dreimal soviel.

Was andererseits die Spitzenabrundung betrifft, so ist so viel sicher, dass sie weit später oben einsetzt und viel geringer ist als beim Kegel; am geringsten natürlich wieder bei der dreiseitigen Pyramide, und es sei zum Vergleiche angeführt, dass für Mohnsamen sich hier als Höhendefect, gegenüber 1,5 beim Kegel, nur 0,3, d. h. nur der fünfte Teil ergiebt; für mehrseitige Pyramiden steigt dann dieser Wert (aber sehr langsam) zu dem Kegelwerte an.

### Der Polygonkrater und der Polygonringwall.

Wie die Pyramiden zum Kegel, so verhalten sich die Krater mit polygonaler Begrenzung zum gewöhnlichen Kreiskrater; nur ist hier eine doppelte Mannigfaltigkeit vorhanden, insofern sowohl die äussere als auch die innere Begrenzung, d. h. die Bodenöffnung, polygonale Gestalt haben kann. Indessen sieht man ein, dass die äussere Contur keinen wesentlichen Einfluss ausüben wird; in den Ecken des polygonalen Mantels wird sich eben der Krater weiter nach aussen und damit auch

höher hinauf erstrecken; die Isohypsen werden, wenn nur das Loch kreisförmig ist, nach wie vor Kreise sein, es werden nur nach den Ecken hin noch Bögen höherer Isohypsen vorhanden sein, die in den Kantenmitten fehlen (Fig. 20), und infolge dessen wird die Grenzlinie der Pulvermasse gegen den viereckigen Mantel aus vier ebenen, nach der Mitte der Kanten herabhängenden Curven bestehen; einige Abweichung wird nur die hier sehr verwickelte Randwirkung hervorbringen.

Eine principielle Verschiedenheit der Figur wird dagegen durch die polygonale Bodenöffnung hervorgerufen; von den Ecken des Polygons gehen Kanten, und zwar hier Hohlkanten, aus. Aber diese Kanten runden sich rasch ab, und in einiger

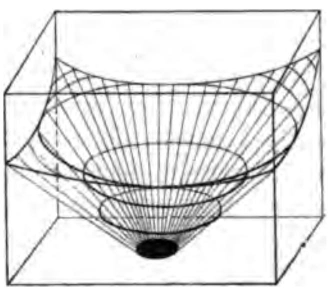


Fig. 20.

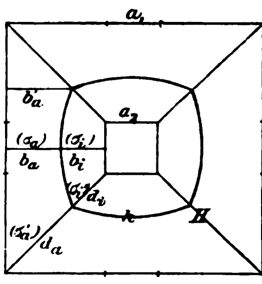



Fig. 21.

Höhe hat man wieder den Kreiskrater; bei einer quadratischen Oeffnung von 1 cm Seite sind die Hohlkanten, je nach dem Material, nur 1—2 cm weit zu verfolgen. Man sieht, dass hier ein interessanter Gegensatz zu den Pyramiden besteht: diese sind Pyramiden, aber mit abgerundeter Kuppe, die Polygonkrater sind Kreiskrater, aber mit kantigem untersten Stück.

Aehnlich wie mit dem Polygonkrater verhält es sich mit dem Polygonringwall, d. h. der Figur über einem regulären Polygon mit ähnlichem, concentrischen Polygonloch als Basis; nur tritt hier die neue Frage nach der Gestalt des Grates hinzu. Die Beobachtung zeigt sofort, dass dieser Grat aus Bögen besteht, die von ihren Mitten nach den Enden hin sowohl nach innen als auch nach oben gebogen sind. Als Beispiel diene die Ausmessung eines quadratischen Ringwalls (Fig. 21); $a_1 = 18$, $a_2 = 6$; Sand Nr. 4. Es bedeuten $b_a$ und $b_i$, $d_a$ und $d_i$ die Horizontalprojectionen der äusseren und inneren

Böschungslinien in den Seitenmitten bez. in den Diagonalen; $h$ und $H$ die Höhen der Seitenmitten bez. der Eckkuppen, $b_a'$ den Randabstand der letzteren; $\sigma_a$ und $\sigma_i$ die äussere bez. innere Flächenböschung in der Seitenmitte, $\sigma_a'$ und $\sigma_i'$ die äussere und innere Böschung in der Diagonale; $\sigma_a'$ ist eine richtige Kantenböschung, $\sigma_i'$ nicht, da nach innen kaum eine Hohlkante zu sehen ist; alle Zahlen sind Mittel aus den Werten für die verschiedenen Seiten bez. Ecken.

A. Seitenmitten.

$$\left.\begin{matrix} b_a = 2{,}96 \\ b_i = 3{,}01 \end{matrix}\right\} b_a = b_i = b = 2{,}99 \text{ (kein Unterschied)},$$

$$\left.\begin{matrix} \sigma_a = 34{,}8 \\ \sigma_i = 34{,}4 \end{matrix}\right\} \sigma_a = \sigma_i = \sigma = 34{,}6 \text{ (kein Unterschied [Normalböschung])},$$

$$h = 2{,}06.$$

B. Ecken.

$$\left.\begin{matrix} d_a = 5{,}30 \\ d_i = 3{,}18 \end{matrix}\right\} \delta = 2{,}12, \quad \begin{matrix} \sigma_a' = 25{,}7\,, \\ \sigma_i' = 38{,}0\,, \end{matrix}$$

$$H = 2{,}54 = h + 0{,}48 = 1{,}23\,h\,,$$

$$b_a' = d_a \sqrt{1/2} = 3{,}75 = b_a + 0{,}76 = 1{,}25\,b_a.$$

Wie man sieht, verhält sich fast genau $H:h = b_a':b_a$; die grössere Höhe der Eckkuppe entspricht also ihrem grösseren Randabstande. Ferner ist fast genau $\sigma_a' = \varkappa$ (Kantenböschung, die zur Flächenböschung 35° bei der quadratischen Pyramide gehört, vgl. p. 206); dagegen ist $\sigma_i' = \sigma + 3{,}0^\circ$, letzteres also die Ueberböschung; übrigens ist diese nicht in der ganzen Eckhohle gleich, vielmehr ist die Böschung in ihrer oberen Hälfte normal, in der unteren aber 43° (Ueberböschung 8°). — Alle diese Verhältnisse erklären sich leicht teils aus den bisher benutzten Principien, teils aus einem besser an einer späteren Figur zu erörternden Princip. Das Interesse der vorliegenden Figur liegt besonders darin, dass sie ein Beispiel von Gratcurven giebt, die in geneigten Ebenen (weder horizontal noch vertical) liegen.

### Die Quadrantenquadrat-Pyramide.

Wenn wir einen Rückblick auf die bisherigen Figuren werfen, so finden wir, dass sie teils geradlinige, teils convexe Böschungslinien (seien es nun Flächen- oder Kantenböschungen)

aufweisen, aber keine concaven, und man kann die Frage aufwerfen, ob und in welchem Falle es überhaupt concave Böschungslinien geben kann, d. h. Böschungen, die von unten nach oben allmählich stärker werden. In zwei Fällen würde dies eintreten, nämlich erstens, wenn die Isohypsen von unten nach oben an Convexität abnähmen, und zweitens, wenn sie von unten nach oben an Concavität zunähmen; also in den beiden Fällen, die ausser den beiden bisher behandelten (zunehmende Convexität und abnehmende Concavität) noch möglich sind. Es ist einleuchtend, dass keiner dieser beiden Fälle rund um die ganze Figur verwirklicht sein kann, sondern stets nur auf gewisse Abhänge erstreckt sein wird; dass er ferner nur eintreten kann, wenn der Basisrand aus abwechselnd convexen und concaven Stücken besteht, und dass er alsdann immer nur für die eine dieser beiden abwechselnden Randstellen eintreten wird. Einen Fall zunehmender Concavität zu ermitteln ist mir bisher nicht gelungen; dagegen ergiebt sich die Möglichkeit abnehmender Convexität aus der Erwägung, dass, wenn die Null-Isohypse abwechselnd convex und concav ist, diese Gegensätze sich nach oben hin ausgleichen werden, die Convexität also abnehmen wird (die Concavität ebenfalls). Eine solche Basisform ist ein Quadrat mit abgerundeten Ecken und nach innen geschwungenen Seiten; da die Ecken der Isohypsen nach oben hin immer runder, also von oben nach unten immer schärfer werden, erhalten wir den extremsten und zugleich allgemeinsten Fall (aus dem sich die anderen als obere Abschnitte ergeben), wenn wir die Ecken unendlich spitz nehmen; damit kommen wir auf den Fall des *Quadrantenquadrats*, d. h. des regulären, aus vier nach innen gekehrten Kreisquadranten gebildeten Vierecks.

Bei dem Quadrantenquadrat ist die Convexität der vier Ecken unendlich gross, die Kanten können also zunächst überhaupt nicht ansteigen, sondern *tangiren die Basis*, und fangen erst allmählich, in dem Maasse, wie die Isohypsenecken sich abrunden, zu steigen an, wobei sie sich eben deshalb zugleich selbst abrunden. Andererseits fängt die Flächenböschung in den Mitten der Basisquadranten übernormal an, nimmt aber in dem Maasse, wie sich die Concavität der Quadranten abflacht, ab; und wenn auf diese Weise Kantenböschung und

Flächenböschung gleich gross geworden sind, sind die Kanten verschwunden, und es folgt als oberstes Stück der Figur auch hier wieder die Hyperboloidkuppe.

Die Fig. 22a stellt die Quadrantenquadrat-Pyramide für Sand Nr. 3 dar, in Fig. 22b ist die Flächenböschung (in der Mitte der Fläche) und die Kantenböschung nach dem Ergebnis der Punktirung dargestellt, und Fig. 22c zeigt für einen Quadranten der Gleichgewichtsfigur die Gestalt der Isohypsen von $^1/_4$ zu $^1/_4$ cm Höhendifferenz; die beiden letzten Figuren beziehen sich auf Sand Nr. 4; der Abstand der Gegenecken



Fig. 22a.

beträgt 20 cm, also der der Nachbarecken 14,14 cm. Wie man sieht, finden sich alle Erwartungen bestätigt. Die Flächenböschung ist unten infolge der Randwirkung sehr gross, aber auch nachher noch, wegen der Concavität der Isohypsen, etwas übernormal (36—37°), erst gegen die Kuppe hin nimmt sie rasch ab; die Kantenböschung beginnt mit 0°, erreicht allmählich den Maximalwert $23^1/_2$° und nimmt dann wieder ab; ihr Mittelwert ist etwa 16°. Die Grate sind anfangs fast scharf, runden sich, entsprechend der zunehmenden Steilheit, nach oben mehr und mehr ab und verlieren sich schliesslich ganz. Schliesslich sieht man, dass die Gipfelhöhe beim Quadrantenquadrat nicht grösser ist als die bei dem in ihm enthaltenen (durch Abschneiden der Spitzen erhaltenen) geradlinigen Quadrat.

*Flächenböschung und Kantenböschung.* Es ist hier der Ort, um ein paar Worte über das Verhältnis der Kantenböschung zur eigentlichen Böschung, der Flächenböschung, zu sagen. Dieses Verhältnis ist insofern ein gegensätzliches, als die Böschungslinien Linien *grösster*, die Kanten aber offenbar, im Vergleich zu den von demselben Punkte ausgehenden benach-

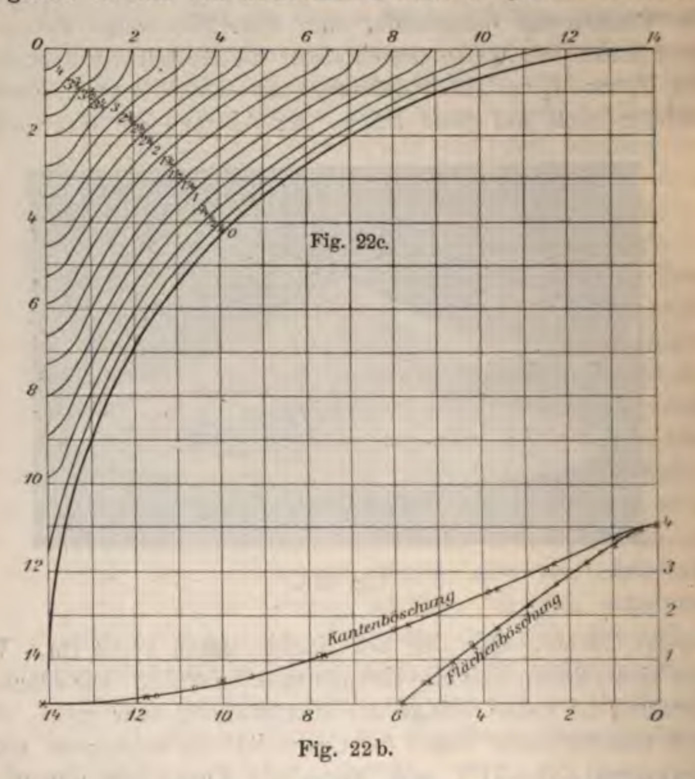



Fig. 22b.

barten Linien, Linien *kleinster* Böschung sind. Dieser Gegensatz ist indessen auf Flächen und *absolut scharfe* Kanten beschränkt; sobald letztere abgerundet sind, sind sie selbst Flächen, und die Böschungslinien in ihnen, also die den bisherigen Kanten entsprechenden Linien, sofort wieder Linien grössten Gefälles, also wahre Böschungslinien. Beim Quadrantenquadrat z. B. hat man von der Basis ausgehende wirkliche Kanten, die sich aber bald zu Flächen abrunden; benutzt man als Basis von vornherein eine der höheren Isohypsen

von Fig. 22c, so giebt es von vornherein keine Kanten, sondern nur Flächen.

Als Ergebnis dieses Abschnittes kann das folgende hingestellt werden:

*Wenn die Isohypsen durchweg convex oder durchweg concav sind, nimmt die Böschung nach oben ab; bestehen sie aber aus convexen und concaven Stücken, so nimmt die Böschung an den concaven Stellen ebenfalls nach oben ab, an den convexen aber, ganz besonders aber in relativ scharfen Graten, nach oben zu. Letzteres ist der Ausnahmefall, aber der besonders interessante Fall.*

### Der elliptische Gratkegel.

Von besonderem Interesse ist die Frage nach der Gleichgewichtsfigur, die sich auf der Ellipse, als der nächst dem Kreise mathematisch einfachsten Basis, aufbaut. Unter der Voraussetzung, dass die Oberfläche einer Gleichgewichtsfigur eine Oberfläche von überall gleicher Böschung sei, ist diese Fläche schon vor längerer Zeit von de Saint-Venant untersucht und als Fläche vierter Ordnung befunden worden, und es sind von ihr Gyps- und Fadenmodelle hergestellt worden; sie besteht aus zwei in eigentümlichem Zusammenhange miteinander stehenden Schalen, von denen hier natürlich nur die untere in Betracht kommt, und geht für den Kreis in den Kegel über.

Wir wissen aber, dass die wirkliche Gleichgewichtsfigur von der idealen abweicht, und gerade über der Ellipse werden diese Abweichungen stellenweise sehr beträchtlich. Freilich, wenn man als Basis eine genügend grosse Ellipsenfläche wählt, deren Rand überall nur schwach convex ist, wird die Böschung (von der Randwirkung abgesehen) überall am Basisrande nahezu mit ihrem Normalwerte einsetzen; je höher man aber steigt, desto länglichere Ellipsen werden die Isohypsen, die Strecken zu beiden Seiten der Enden der kleinen Axe bleiben zwar dabei nahezu geradlinig, die Böschung hier also nahezu normal, die Strecken um die Enden der grossen Axe aber werden immer convexer und folglich wird hier die Böschung allmählich und zwar immer schneller abnehmen. Man kann sich die Sache etwa so vorstellen, als ob man eine Combination eines mittleren

Rechtecks mit zwei Halbkreisen an den Enden als Basis hätte, und kann daher schliessen, dass man als Böschungsfigur ein gerades Dach in der Mitte mit zwei Halbkegeln an den Seiten erhalten wird; nur wird der Dachgrat, da doch das Rechteck in der Mitte etwas ausgebaucht ist, nicht ganz horizontal verlaufen, sondern von der Mitte, wo er am höchsten liegen wird, nach beiden Seiten, zuerst sehr schwach, dann allmählich stärker abfallen; er wird dabei, wie wir ebenfalls bereits wissen, in der Mitte scharf sein, mit zunehmendem Gefälle aber an Schärfe verlieren und, wie sich denken lässt, sich schliesslich beiderseits gänzlich verlieren, um den rundlichen Halbkuppen der Halbkegel Platz zu machen.

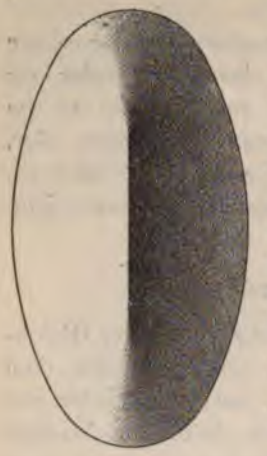


Fig. 23a.

Diese Voraussicht wird durch das Experiment vollauf bestätigt; eine Ansicht von oben giebt Fig. 23a, das Ansteigen des Grates nach seiner Mitte hin lässt sie allerdings nicht erkennen. Für zwei Pulver wurde die Punktirung ganz durchgeführt und ihre Hauptresultate graphisch dargestellt; die Curven

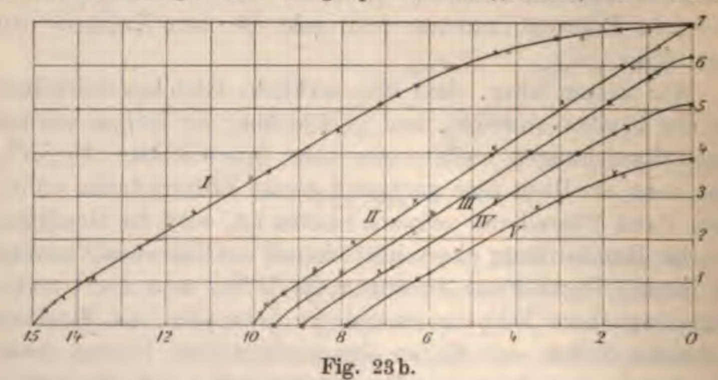



Fig. 23b.

für das eine von ihnen sind in Fig. 23b wiedergegeben. Das Material ist Sand Nr. 4 (in etwas veränderter Durchsiebung, sodass die absoluten Zahlen nicht genau stimmen), die Halbaxen sind $a = 15$, $b = 10$. Die Curve I giebt den halben

xialen Längsschnitt, II den halben axialen Querschnitt, ie beide sind also Böschungslinien; III, IV, V sind halbe )uerschnitte parallel der kleinen Axe, aber in wachsendem ıbstande von ihr (4,5 bez. 7 bez. 9,3 cm); sie sind keine Böschungslinien, dienen vielmehr nur zur Veranschaulichung er Querschnittsformen. Wie man sieht, ist die Curve I einem lyperbelzweig ähnlich, eine bestimmte Stelle, wo der Grat nfängt, ist nicht sichtbar; die Curve II stellt mit ihrem Gegenstück ein gleichschenkliges Dreieck dar, mit der Spitze in

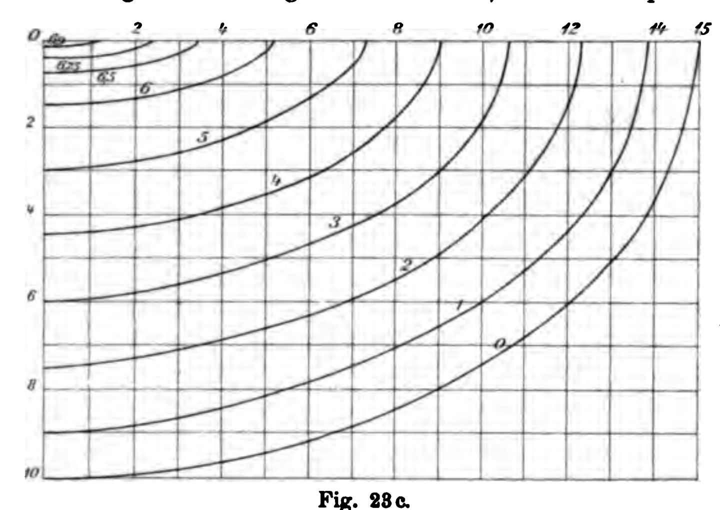



Fig. 23 c.

der Mitte des Längsgrates; die anderen Curven sind Hyperbeln mit immer geringerer Neigung und immer stärker abgerundeter Kuppe. Die Steigung der Tangente gegen die Horizontale ist bei I und II ziemlich normal (34,0°), bei III nur noch 33,4°, bei IV 32,3°, bei V 30,2°; nach oben nimmt dann die Böschung mmer mehr ab; ausser bei II, wo sie constant bleibt; ganz ınten zeigt sich überall die grössere Böschung infolge der Randwirkung. Endlich sind in Fig. 23c die Isohypsen von Centimeter zu Centimeter (ganz oben dichter) für einen Quadranten dargestellt.

### Die Kreuzfigur und das Combinationsprincip.

Bei complicirterer Gestalt der Basis, wo eine directe Ableitung der Böschungsfigur auf Schwierigkeiten stösst, liegt es

nahe die Basis, wenn dies angeht, in einfachere Teile zu zerlegen und die ihnen entsprechenden Böschungsfiguren zu der gesuchten zu combiniren; wie letzteres zu geschehen habe, bedarf freilich der Erwägung. Die Brauchbarkeit des folgenden Gedankens ist leicht einzusehen: *Für jeden Punkt der Basis ist*

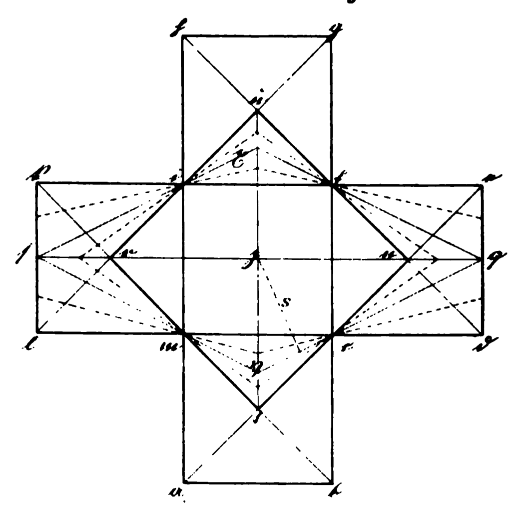


Fig. 24 a.

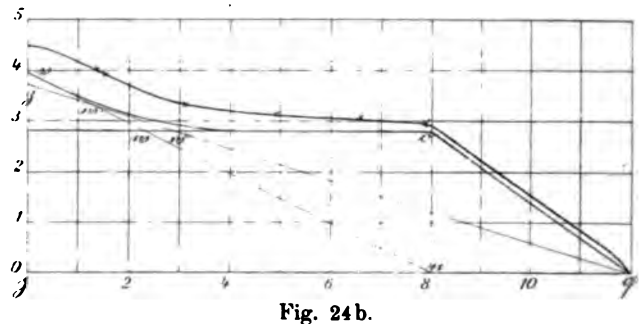



Fig. 24 b.

*diejenige in der Basis enthaltene Fläche zu suchen, zu der als Basis diejenige Böschungsfigur gehört, die über dem betreffenden Punkte eine grössere Höhe hat als die Böschungsfigur über irgend einer anderen in der Gesamtbasis enthaltenen Fläche; die so für alle Punkte der Basis ermittelten Höhepunkte bilden die gesuchte Gleichgewichtsfigur.*

Ein sehr geeignetes Beispiel zur Prüfung dieses Satzes bietet das Fünfquadratenkreuz und die über ihm sich auf-

auende, in Fig. 1 bereits dargestellte Figur. Construiren wir iese Figur theoretisch nach dem Combinationsprincip an der Iand der Fig. 24a, welche die Basis abcdefghiklm darstellt, während in Fig. 24b die Hälfte des axialen Verticalschnittes auf pq als Grundlinie aufgebaut werden soll; der Maassstab des Verticalschnittes ist richtig, der der Basis etwa $^1/_3$. Als Material diene Sand 4, sodass die Normalböschung 35° ist, die Seitenlänge der Quadrate sei 8 cm, also die Länge der Linie pq 12 cm. Von q aus wird sich die Figur unter 35° erheben bis zur Höhe der zu dem Quadrat cdef gehörigen Pyramide, also bis zur Höhe

$$h = \frac{a}{2} \operatorname{tg} 35^{\circ} = 0{,}35\, a = 2{,}80;$$

dieser Gipfel o wird über dem Mittelpunkt n des Quadrates liegen. Von hier aus würde, wenn die Basis sich auf das Rechteck lmcdefik beschränkte, ein horizontaler Grat sich in der Höhe $h$ über die Mitte p bis nach r erstrecken, um dann nach f wieder abzufallen. Nun ist aber p der Mittelpunkt des Quadrates nurt, das gegen die fünf Grundquadrate um 45° gedreht ist und sie an Seitenlänge im Verhältnis $\sqrt{2}:1$ übertrifft; es wird sich demnach über p eine Pyramide mit den Ecken nurt, der Spitze v und der Höhe

$$\mathrm{pv} = H = h\sqrt{2} = 0{,}495\, a = 3{,}96$$

aufbauen; die Kantenböschung pnv wird 26,3° betragen (vgl. p. 206), die Kante vn wird den horizontalen Grat in w schneiden. Man könnte also annehmen, dass die Linie qowv die Contur der halben Böschungsfigur sei; es fragt sich nur, ob nicht zwischen dem Quadrat cdef und dem stehenden Quadrat nurt noch andere in der Basis enthaltene Flächen im Sinn unseres Princips in Betracht kommen. Eine solche Basis ist aber der Rhombus qxfy. Denn es ist das Lot $s$ von p auf yq, also die Horizontalprojection der Böschungspyramide über dem Rhombus:

$$s = \tfrac{3}{4}\, a \sin \mathrm{pyq} = \tfrac{3}{4}\, a \sin(\operatorname{arctg} 2)$$
$$= \tfrac{3}{4}\, a \sin 63{,}4 = 0{,}671\, a$$

und folglich die Höhe $h(\varrho)$ der Rhombuspyramide:

$$h(\varrho) = s \operatorname{tg} 35^{\circ} = 0{,}470\, a = 3{,}76;$$

es ist also freilich $h(\varrho) < H$, der Gipfel z liegt unter dem Gipfel v; da aber die Kante der Rhombuspyramide nach q zu ziehen ist, schneidet sie die Kante der hohen Pyramide in w' und den horizontalen Grat in w'', ihr Stück w'w'' liegt also

über jenen Linien und kommt somit für die Böschungsfigur in Betracht. Somit wäre nicht q o w v, sondern q o w″ w′ v die Contur der Böschungsfigur. Aber auch diese ist es noch nicht, wie die Erwägung lehrt, dass es zwischen dem stehenden Quadrat und dem Rhombus stetige Uebergänge giebt (ebenfalls Rhomben), und dass es auch zwischen dem Rechteck l d e f und dem Rhombus Uebergänge giebt (nichtreguläre Sechsecke, je eine solche Fläche ist in der Figur gestrichelt), und dass die Kanten der entsprechenden Böschungsfiguren die bisherigen Kanten in stetig sich aneinander schliessenden Punkten schneiden werden. *Die Contur der Böschungsfigur ist also die Einhüllende aller dieser Kanten.* Wie die Figur zeigt, läuft sie von o aus längere Zeit horizontal und auch vor v wieder geradlinig; sie rundet im wesentlichen nur die beiden Ecken bei w′ und w″ ab.

Bisher ist zweierlei ausser acht gelassen worden: die Randwirkung bei q, und der Einfluss der Horizontalkrümmung der Isohypsen, letzterer wird sich bei der Centralpyramide geltend machen, und zwar in ihrem unteren Teil, wo noch die einspringenden Ecken c f i m ihren Einfluss ausüben, in böschungsteigerndem, weiter oben in böschungerniedrigendem Sinne. Ein Blick auf die starke Curve in der Figur, welche das Ergebnis des Experimentes darstellt, zeigt, wie genau die Theorie in jeder Hinsicht bestätigt wird. Die kleine Höhe $h$ ist wirklich etwas grösser als 2,80, nämlich 2,84; die grosse ist infolge der Concavität des unteren Teiles der Isohyphen nicht 3,96, sondern 4,46; das Verhältuis $H/h$ ist nicht $\sqrt{2} = 1{,}41$, sondern 1,57.

## Schluss.

Von anderen Figuren, obwohl manche von ihnen noch besonderes Interesse darbieten, möge für diesmal abgesehen werden, ebenso von den zum Teil sehr merkwürdigen Nebenerscheinungen, welche bei der Herstellung und Behandlung der Figuren sich zeigen (Ueberhöhung, Rinnenbildung, Abrollen und Abgleiten, Einsinken etc.).

Die bisher gewonnenen Resultate sind im wesentlichen folgende:

1. Die normale Böschungsfläche ist eben.
2. Convexität des Horizontalschnittes ermässigt, Concavität erhöht die Böschung.

3. In der Nähe fester Wände zeigen sich bestimmte Randwirkungen.

4. Die Gleichgewichtsfigur über dem Kreis ist die untere Schale eines Rotationshyperboloids, dessen Constanten durch die des Pulvers bestimmt sind.

5. Die Figur über der Basis mit kreisförmigem Loch ist ein Krater, der durch Rotation der oberen Hälfte eines Hyperbelzweiges um die verticale Axe entsteht.

6. Die Figuren über regulären Polygonen sind Pyramiden mit abgerundeten Kanten und Spitzen.

7. Die Spitzenabrundung ist über dem Kreise am grössten, über dem Dreieck am kleinsten; auch die Kanten sind beim Dreieck relativ am schärfsten.

8. Die Spitzenabrundung ist ceteris paribus mit der Korngrösse proportional.

9. Die Kantenabrundung ist ausserdem desto stärker, je steiler die Kanten sind; scharf können nur horizontale Kanten sein (übrigens ist es auch bei diesen zweifelhaft).

10. Kanten sind, wenn scharf, Linien minimaler, wenn abgerundet, Linien maximaler Böschung.

11. Die Böschung nimmt, wenn sie nicht constant ist, von unten nach oben im allgemeinen ab; nur bei Kanten oder Flächenteilen vom Charakter abgerundeter Kanten kann sie nach oben zunehmen.

12. Bei complicirten Basisformen ergiebt sich die Böschungsfigur durch Zerlegung der Basis in geeignete Teile und Combination der entsprechenden Figuren.

13. Die Normalböschung der benutzten Stoffe bewegt sich zwischen 21° und 36°; sie ist desto grösser, je kleiner, je dreidimensionaler, je kantiger und eckiger, je leichter das Korn und je rauher seine Oberfläche ist.

14. Für dasselbe Pulver kann die Böschung alle beliebigen Werte zwischen 0° (Kegelkuppe) und 90° (über einer genügend kleinen Bodenöffnung) annehmen.

Alle diese Resultate ergeben sich in übereinstimmender Weise aus Theorie und Beobachtung.

Jena, Februar 1901.

(Eingegangen 3. März 1901.)

## 10. *Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Elasticität der Metalle;* *von Clemens Schaefer.*

(Umgearbeitet nach der Inaugural-Dissertation.)

---

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Elasticität der Metalle liegt bereits eine Reihe von Experimentaluntersuchungen vor[1]), in denen hauptsächlich die Temperaturcoefficienten des Elasticitäts- und Torsionsmoduls gemessen worden sind. Indessen lassen einerseits die Methoden zum Teil zu wünschen übrig, andererseits sind auch recht beträchtliche Fehlerquellen nicht berücksichtigt. Infolge dessen differiren die von den einzelnen Beobachtern gegebenen Werte des Temperaturcoefficienten nicht unbedeutend voneinander, sodass die Individualität des jedesmal benutzten Materiales zur Erklärung dieser Divergenz nicht mehr als ausreichend erscheint.[2]) Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit eine neue Bestimmung der Temperaturcoefficienten vorgenommen, und zwar wurde — im Gegensatz zu den angeführten Publicationen — die Elasticität bei tiefen Temperaturen (Kohlensäureäthergemisch von ca. $-70^{0}$ C. und flüssige Luft von ca. $-186^{0}$ C.) untersucht.

Gemessen wurden die Temperaturcoefficienten für den Elasticitäts- und Torsionsmodul, sowie die absoluten Werte derselben; auch über Nachwirkung und Elasticitätsgrenze wurden Beobachtungen angestellt.

---

1) Wertheim, Pogg. Ann. Ergsbd. **2.** p. 61. 1848; Kupfer, Mémoires de l'Acad. de Pétersb. 7; F. Kohlrausch u. E. H. Loomis, Pogg. Ann. **141.** p. 481. 1870; Pisati, Nuov. Cim. **1—6**; Miller, Sitzungsber. der Bayr. Akad. 1882; N. Katzenelsohn, Berl. Inaug.-Diss. 1887; A. Bock, Wied. Ann. **52.** p. 609. 1894; A. Winkelmann, Wied. Ann. **61.** p. 117. 1897; P. A. Thomas, Ann. d. Phys. **1.** p. 232. 1900.

2) Vgl. die treffende Kritik von N. Katzenelsohn, l. c. p. 1 ff.

## I. Apparate.

In die Platte (*a*) eines hölzernen Dreifusses von massivem Eichenholz war ein Messingstab (*b*), der am Ende eine Klemmvorrichtung trug, angebracht. In dieselbe wurden die zu untersuchenden Drähte mit dem oberen Ende eingeklemmt. Zu dem Zwecke waren die Drähte an beiden Enden in ein Ansatzstück eingelötet, welch letzteres in die Klemmvorrichtung geschoben und festgeschraubt werden konnte. Ueber das Ansatzstück am unteren Ende der Drähte wurde ebenfalls eine Klemmvorrichtung geschoben, die am anderen Ende mit einer kreisförmigen Platte versehen war. Auf letzterer wurde mit Stiften der Aluminiumcylinder (*d*) befestigt, in dessen Wandung sich mehrere Löcher befanden. Mit dem Cylinder war durch das Gestänge (*e*) die Holzplatte (*f*) verbunden, auf der an zwei diametral gegenüberliegenden Stellen die Stifte (*g*) eingeschraubt waren, über welche cylindrisch geformte Gewichte geschoben werden konnten, die zur Vergrösserung des Trägheitsmomentes dienten. Durch die Mitte der Holzplatte ging ein Haken nach unten, der den kleinen Planspiegel (*s*) trug und ausserdem zum Anhängen von Gewichten zur Bestimmung der Zugelasticität benutzt wurde (Fig. 1).

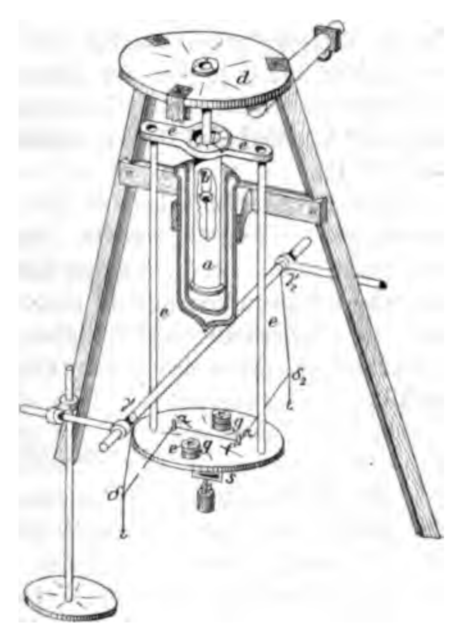


Fig. 1.

Zur Beobachtung der letzteren war an dem Gestänge (*e*) eine von Zeiss bezogene Mikrometerteilung auf Glas befestigt, die durch ein passend angebrachtes Mikroskop beobachtet wurde.

Um den ganzen Apparat innerhalb des dreifüssigen Gestelles vor Störungen durch Luftströmungen zu schützen, wurde er mit einem Hohlcylinder aus Zinkblech umgeben (in der Figur nicht sichtbar), der mit einem Fenster zur Beobachtung des Spiegels versehen war; ausserdem war das ganze Gestell mit Pappdeckel verkleidet und die Ritzen mit Watte verstopft.

Die Beobachtungen wurden angestellt bei sehr verschiedenen Temperaturen, nämlich bei Zimmertemperatur (durchschnittlich 20° C.), bei der Temperatur eines flüssigen Gemisches von Kohlensäureschnee mit Aether (zwischen −60° und 80° C.) und bei der Temperatur der flüssigen Luft (ca. −186° C.).

Die flüssige Luft befand sich in einer Dewar'schen Vacuumflasche, die in geeigneter Weise so am Gestell befestigt werden konnte, dass die flüssige Luft den Aluminiumcylinder ($d$) umgab und ausfüllte; der zu untersuchende Draht befand sich also ganz innerhalb der Flüssigkeit und nahm die Temperatur derselben an. Auch das andere Kältebad wurde in die Flasche gefüllt.

### II. Methoden.

Zur Beobachtung der Aenderung des Torsionsmoduls mit der Temperatur wurde folgendermaassen verfahren:

Es wurden zwei verschieden grosse Schwingungsdauern, deren Differenz nur von einer bekannten Vergrösserung ($P$) des Trägheitsmomentes herrührte, einmal bei Zimmertemperatur ($T_t'$, $T_t$), einmal bei der Temperatur des Kohlensäureäthergemisches oder der flüssigen Luft ($T_0'$, $T_0$) gemessen. Es wurde zunächst durch Vorversuche festgestellt, dass die Schwingungsmethode überhaupt anwendbar war, dass nämlich das Schwingen in einer Flüssigkeit gerade so vor sich geht, wie das Schwingen in Luft. Um dies zu prüfen, wurden die verschiedenen Schwingungsdauern einmal in Luft bei Zimmertemperatur, einmal in Wasser von Zimmertemperatur beobachtet, welches an Stelle der flüssigen Luft sich in der Vacuumflasche befand. Beide Male musste sich dasselbe gleiche Resultat ergeben, wenn die Methode brauchbar sein sollte. Die einzelnen Schwingungsdauern waren zwar in beiden Fällen verschieden, da die Reibung eine

dere war; die Differenz der Quadrate der Schwingungsdauern,
f die es allein ankommt, war dieselbe. Die Brauchbarkeit
r Methode war hiermit nachgewiesen.

Die Beobachtung der Schwingungsdauern selbst geschah
f folgende Weise:

Das Beobachtungsfernrohr war eingestellt auf eine Fünftel-
:unden anzeigende Taschenuhr, deren Bild durch einen
iegel in dasselbe reflectirt wurde; eine Kerzenflamme be-
ıchtete die Uhr. Auf den schwingenden Spiegel (*s*) des
›parates wurde ferner ein paralleles Lichtbündel so geworfen,
ss man im Fernrohr das Gesichtsfeld erleuchtet hatte, wenn
r Spiegel durch die Ruhelage ging. Durch Verschieben der
ımpe und Verstellen des Spiegels war dies leicht zu er-
ichen. Die Dauer einer Schwingung wurde demnach be-
enzt durch zwei Lichtblitze. Diese Methode ist im wesent-
:hen die von R. W. Wood angegebene.[1]) Die Schwingungs-
ıuern liessen sich mit grosser Genauigkeit bestimmen.

Bedeuten nun $k_t$, $l_t$, $r_t$ bez. den Torsionsmodul, die Länge,
n Radius bei Zimmertemperatur, $k_0$, $l_0$, $r_0$ bez. desgleichen
i $-186^0$ C., $\alpha$ den linearen mittleren Ausdehnungscoefficienten
ach Landolt und Börnstein), $\Delta t$ die Temperaturdifferenz,
die Differenz der Trägheitsmomente, so ist bekanntlich:

$$\begin{aligned} k_t &= 2\pi \frac{P l_t}{(T_t'^2 - T_t^2) r_t^4} \\ &= 2\pi \frac{P l_0 (1 + \alpha \Delta t)}{(T_t'^2 - T_t^2) r_0^4 (1 + \alpha \Delta t)^4} \\ &= 2\pi \frac{P l_0}{(T_t'^2 - T_t^2) r_0^4 (1 + \alpha \Delta t)^3} \\ &= 2\pi \frac{P l_0}{(T_t'^2 - T_t^2) r_0^4 (1 + 3\alpha \Delta t)}; \\ k_0 &= 2\pi \frac{P l_0}{(T_0'^2 - T_0^2) r_0^4}. \end{aligned}$$

Also beträgt die Aenderung in Procenten:

$$100 \frac{k_t - k_0}{k_t} = \frac{100 \{ (T_0'^2 - T_0^2) - (T_t'^2 - T_t^2)(1 + 3\alpha \Delta t) \}}{T_0'^2 - T_0^2}.$$

Falls dieser Ausdruck negativ wird, so bedeutet dies eine
›rgrösserung des Torsionsmoduls mit abnehmender Temperatur.

1) R. W. Wood, Wied. Ann. 56. p. 171 ff. 1895.

Da es sich als wünschenswert erwies, ausser den Versuchen in flüssiger Luft auch solche in einem anderen Kältebade zu machen, wurden nach der beschriebenen Anordnung Untersuchungen in dem bereits erwähnten Gemisch von Kohlensäure und Aether angestellt. Dabei machte sich jedoch sofort der Uebelstand geltend, dass dieses Gemisch in Berührung mit Metall ausserordentlich viel lebhafter kochte als flüssige Luft, sodass die Schwingungen in einem Maasse gestört wurden, dass eine Messung völlig vereitelt wurde. Auf Anraten von Hrn. Prof. Warburg wurde deshalb zur Bestimmung der Aenderung der Torsionselasticität eine statische Methode angewendet, die im Folgenden beschrieben werden soll.

Auf der Holzplatte ($f$) des Apparates wurden zwei Schneiden ($\alpha\ \alpha$) befestigt, um welche ein Coconfaden derartig geschlungen war, dass bei Ausübung eines horizontalen Zuges auf die Enden desselben ein Drehmoment auf die Scheibe ($f$) und den damit verbundenen zu untersuchenden Draht ausgeübt wurde. Der Zug wurde in der Weise applicirt, dass von einem festen Gestell ($\beta$) in den Punkten ($\gamma_1$, $\gamma_2$) herabhängende Fäden (dünne Platindrähte) mit den Enden des Coconfadens verbunden wurden. Da die Entfernung $\bar{\gamma}_1\ \bar{\gamma}_2$ grösser war als der Abstand der Enden des Coconfadens, so wurden die Platindrähte aus ihrer verticalen Richtung abgelenkt, erlitten in den Verknüpfungspunkten mit dem Coconfaden ($\delta_1\ \delta_2$) eine Knickung, um von diesen Punkten ab wieder lotrecht zu hängen. Wenn nun an den Enden derselben Gewichte befestigt wurden, so streben diese den Winkel $\varphi$, der durch die Knickung entstanden war, zu vergrössern, d. h. es trat eine horizontale Componente des Zuges auf, womit der gewünschte Zweck erreicht war. Diese Methode rührt her von W. Negbaur.[1] Sie wurde jedoch nur verwendet, um die Aenderungen der Torsionselasticität zu bestimmen. Zur Bestimmung der absoluten Werte des Torsionsmoduls diente nach wie vor die Schwingungsmethode.

Die Theorie der Methode ist folgende:

Bezeichnen $D$ das ausgeübte Drehmoment, $k_t$, $l_t$, $r_t$, $w_t$ bez. Torsionsmodul, Länge, Radius, Ablenkung bei Zimmer-

1) W. Negbaur, Wied. Ann. **41.** p. 631. 1890.

temperatur, $k_0$, $l_0$, $r_0$, $w_0$ dieselben Grössen bei der tiefen Temperatur (Kohlensäureäther oder flüssige Luft)[1]), $\alpha$ den mittleren linearen Ausdehnungscoefficienten, so ist bekanntlich:

$$D = \frac{\pi}{2} k_t \frac{r_t^4}{l_t} w_t = \frac{\pi}{2} k_t \frac{r_0^4 (1 + \alpha \Delta t)^4}{l_0 (1 + \alpha \Delta t)} w_t = \frac{\pi}{2} k_t \frac{r_0^4}{l_0} (1 + \alpha \Delta t)^3 w_t;$$

andererseits ebenso:

$$D = \frac{\pi}{2} k_0 w_0 \frac{r_0^4}{l_0};$$

also:

$$k_t w_t (1 + \alpha \Delta t)^3 = k_0 w_0$$

oder die procentische Aenderung:

$$100 \frac{k_t - k_0}{k_t} = 100 \frac{w_0 - w_t (1 + 3 \alpha \Delta t)}{w_0}.$$

Falls dieser Ausdruck negativ wird, bedeutet dies eine Vergrösserung des Torsionsmoduls, wenn die Temperatur abnimmt.

Zur Beobachtung der Aenderung des Elasticitätsmoduls wurde die Senkung der Mikrometerteilung beim Anhängen eines bestimmten Gewichtes ebenfalls bei den verschiedenen Temperaturen gemessen. Scheinbar erhält man hier ein sehr zusammengesetztes Resultat, indem von vornherein anzunehmen ist, dass durch die Belastung auch die Längsdimensionen des Gestänges ($e$) und des Aluminiumcylinders ($d$) sich ändern; allein es zeigte sich bei Vergleichung der Messungen unseres Apparates mit denselben Messungen an einem geprüften Apparat (den Katzenelsohn[2]) benutzt hat), dass die dabei auftretenden Fehler innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler lagen.

Bedeuten nun $\eta_t$, $l_t$, $r_t$, $\lambda_t$ bez. den Elasticitätsmodul, die Länge, den Radius, die Verlängerung bei Zimmertemperatur, $\eta_0$, $l_0$, $r_0$, $\lambda_0$ bez. desgleichen bei der tiefen Temperatur (Kohlensäureäther oder flüssige Luft), $p$ das spannende Gewicht, $\Delta t$ die Temperaturdifferenz, so ist bekanntlich:

$$\eta_t = \frac{l_t}{\lambda_t} \cdot \frac{p}{r_t^2 \pi} = \frac{l_0 (1 + \alpha \Delta t) p}{\lambda_t r_0^2 (1 + \alpha \Delta t)^2 \pi} = \frac{l_0 p}{\lambda_t r_0^2 (1 + \alpha \Delta t)^2 \pi};$$

$$\eta_0 = \frac{l_0 p}{\lambda_0 r_0^2 \pi}.$$

---

1) Auf welches Kältebad der Index 0 jedesmal bezogen ist, ergiebt sich aus dem beigefügten Intervall $\Delta t$; liegt dasselbe unter 100°, so bezieht sich der Index 0 auf $CO_2$, anderenfalls auf flüssige Luft.

2) Nisson Katzenelsohn, Berliner Inaug.-Diss. 1887.

Also beträgt die Aenderung in Procenten:

$$100 \frac{\eta_t - \eta_0}{\eta_t} = 100 \frac{\lambda_0 - \lambda_t (1 + \alpha \Delta t)}{\lambda_0}.$$

Wird dieser Ausdruck negativ, so bedeutet dies eine Vergrösserung des Elasticitätsmoduls mit abnehmender Temperatur.

### III. Bestimmung der constanten Differenz $P$ der Trägheitsmomente.

Die Vermehrung des Trägheitsmomentes bei den Torsionsversuchen geschieht durch Aufsetzen von cylindrischen Gewichten auf die Stifte ($g$). Es bedeuten nun: $r_1$ den äusseren, $r_2$ den inneren Radius des Hohlcylinders, $M$ die Masse der beiden Hohlcylinder, $R$ die Entfernung ihres Schwerpunktes von der Drehaxe; so ist bekanntlich:

$$P = M[(r_1^2 + r_2^2) + 2 R^2].$$

Die oben genannten vier Grössen sind für die ganze Untersuchung dieselben und sollen deshalb besonders zusammengestellt werden.

Die Grössen $R$, $r_1$, $r_2$ wurden mit dem Kathetometer gemessen. Die Resultate waren folgende:

$$R = 5,008 \text{ cm},$$
$$r_1 = 1,386 \text{ cm},$$
$$r_2 = 0,356 \text{ cm},$$
$$M = 125,02 \text{ g}.$$

Daraus ergab sich als Wert für die Differenz der Trägheitsmomente:

$$P = 6527,044 \ [\text{g/cm}^2].$$

### IV. Beobachtungen.

Die Beobachtungen wurden angestellt mit chemisch reinem Material, mit einziger Ausnahme des Eisens, welches aber doch, nach Angabe von Hrn. Mylius aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, möglichst rein war.

Die Materialien waren folgende: Platin, Palladium (von Heraeus in Hanau), Aluminium, Silber, Gold, Zink, Blei (von C. A. F. Kahlbaum in Berlin), Nickel (von der Bern-

dorfer Metallfabrik), Kupfer (von Hesse Söhne in Frankfurt a. M.), Eisen.

Ich führe als Paradigma hier nur die Messungen am Kupfer an; die übrigen Resultate finden sich in der Tabelle am Schluss und der Dissertation angegeben.[1])

Kupfer (chemisch rein, bezogen von Hesse Söhne, Frankfurt a. M.).

A. Torsionselasticität.

Nr. I.

$l_t = 150$ mm,
$r_t = 0{,}293$ mm,
$\alpha_t = 0{,}0_4 1698$.

a) $w_t = 85{,}5$ Sct.
$w_0 = 82{,}8$ „ } (4 Beobachtungen).
$\Delta_t = 85^\circ$ C.

Daraus ergiebt sich eine Zunahme um 4,349 Proc. pro 100° C.

b) $w_t = 85{,}5$ Sct.
$w_0 = 79{,}25$ „ } (4 Beobachtungen).
$\Delta_t = 206^\circ$ C.

Daraus ergiebt sich eine Zunahme um 4,379 Proc. pro 100° C.

c) $T_t = 0{,}9756$ sec
$T_t' = 1{,}630$ „
$T_0 = 0{,}904$ „
$T_0' = 1{,}5475$ „ } (4 Beobachtungen).
$\Delta_t = 205^\circ$ C.

Daraus ergiebt sich eine Zunahme um 4,549 Proc. pro 100° C., also mittlere Zunahme für diesen Draht 4,425 Proc. pro 100° C.

Nr. II.

$l_t = 15{,}10$ cm,
$r_t = 0{,}2573$ mm.

a) $w_t = 164{,}83$ Sct.
$w_0 = 152{,}5$ „ } (4 Beobachtungen).
$\Delta_t = 205^\circ$ C.

Daraus ergiebt sich eine Zunahme um 4,526 Proc. pro 100° C.

1) Cl. Schaefer, Bonner Inaug.-Diss. 1900.

b) $\left.\begin{array}{l} w_t = 164 \text{ Sct.} \\ w_0 = 158 \text{ „} \end{array}\right\}$ (4 Beobachtungen).
$\Delta_t = 83^0$ C.

Daraus ergiebt sich eine Zunahme um 4,580 Proc. pro 100° C., also Mittelwert für diesen Draht 4,553 Proc. pro 100° C., also Endresultat **4,489 Proc. pro 100° C.**

B. Zugelasticität.

Nr. I.

a) $\left.\begin{array}{l} \lambda_t = 2\frac{50,8}{60} \text{ T. D.}^{1)} \\ \lambda_0 = 1\frac{47,5}{60} \text{ T. D.} \end{array}\right\}$ (4 Beobachtungen).
$p = 0,5$ kg
$\Delta_t = 205^0$ C.

Daraus ergiebt sich eine Zunahme um 3,635 Proc. pro 100° C.

b) $\left.\begin{array}{l} \lambda_t = \frac{50,8}{60} \text{ T. D.} \\ \lambda_0 = \frac{49,4}{60} \text{ T. D.} \end{array}\right\}$ (4 Beobachtungen).
$p = 0,5$ kg
$\Delta_t = 85^0$ C.

Daraus ergiebt sich eine Zunahme um 3,621 Proc. pro 100° C., also Mittelwert für diesen Draht 3,628 Proc. pro 100° C.

Nr. II.

a) $\left.\begin{array}{l} \lambda_t = 1\frac{6}{60} \text{ T. D.} \\ \lambda_0 = 1\frac{1,6}{60} \text{ T. D.} \end{array}\right\}$ (4 Beobachtungen).
$p = 0,5$ kg
$\Delta_t = 205^0$ C.

Daraus folgt eine Zunahme um 3,620 Proc. pro 100° C.

b) $\left.\begin{array}{l} \lambda_t = 1\frac{6}{60} \text{ T. D.} \\ \lambda_0 = 1\frac{3,6}{60} \text{ T. D.} \end{array}\right\}$ (4 Beobachtungen).
$p = 0,5$ kg
$\Delta_t = 80^0$ C.

---

1) T. D. = 1 Trommeldrehung = $^1/_{20}$ mm.

Daraus folgt eine Zunahme um 3,632 Proc. pro 100° C.,
so Mittelwert für diesen Draht 3,626 Proc. pro 100° C.,
so Endresultat **3,627 Proc. pro 100°C.**

C. Elastische Nachwirkung (bei der Torsion).

Die Tabelle giebt die Verschiebung des Nullpunktes während
Min. Nach Ablauf dieser Zeit war die Ablenkung constant
worden. In flüssiger Luft konnte keine Nachwirkung beob-
htet werden.

| Zeit in Minuten | Ablenkung in Sct. | Zeit in Minuten | Ablenkung in Sct. |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,3 | 8 | 1,3 |
| 2 | 0,5 | 9 | 1,3 |
| 3 | 0,5 | 10 | 1,4 |
| 4 | 0,8 | 11 | 1,4 |
| 5 | 0,8 | 12 | 1,6 |
| 6 | 1,2 | 13 | 1,6 |
| 7 | 1,2 | 14 | 1,6 [1]) |

D. Elasticitätsgrenze.

Eine permanente Torsion trat auf bei Zimmertemperatur
nach Ablenkung um 231,6 Sct. Bei der Temperatur der flüssigen
Luft bei Ablenkung um 313,6 Sct.

E. Absolute Messungen.

Nr. I.

Aus den vorhandenen Daten ergab sich

$$k_t = 3945 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2},$$

$$\eta_t = 9823 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}.$$

Nr. II.

$$T_t = 1{,}4265 \text{ sec},$$
$$T_t' = 2{,}375 \text{ sec}.$$

1) Die elastische Nachwirkung betrug etwa $^1/_4$ Proc. der momentanen Ablenkung.

Daraus berechnet sich

$$k_t = 3990 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2},$$

$$\eta_t = 9935 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}.$$

Also Mittelwerte

$$k_t = 3967 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2},$$

$$\eta_t = 9879 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2},$$

$$\mu_t = 0{,}245.$$

### V. Resultate.[1]

I. Die Elasticitätsverhältnisse sind von der Temperatur alle mehr oder weniger abhängig, und zwar lassen sich sowohl der Elasticitäts- als auch der Torsionsmodul im allgemeinen darstellen als eine lineare Function der Temperatur:

$$\eta_t = \eta_{20}(1 - \alpha[t - 20]),$$

$$k_t = k_{20}(1 - \beta[t - 20]).$$

Diese Gleichungen gelten ausnahmslos für alle untersuchten Metalle in dem Intervall von $-186^0$ C. bis $+20^0$ C. Dies folgt aus der Gleichheit der auf $100^0$ Temperaturdifferenz reducirten procentigen Aenderungen, während die Beobachtungen, wie aus der Darstellung ersichtlich, sich über zwei verschieden grosse Intervalle ($+20^0$ bis $-186^0$ und $+20^0$ bis $-70^0$) erstrecken. Eine andere Frage ist natürlich die, ob die gefundenen Formeln eine weitgehende Extrapolation gestatten.

II. Bei allen Metallen ergab sich das schon von Katzenelsohn gefundene Resultat, dass der Temperaturcoefficient für den Torsionsmodul grösser ist als für den Elasticitätsmodul. Dementsprechend nimmt die Grösse $\mu$ mit wachsender Temperatur zu und nähert sich ihrem oberen Grenzwerte $^1/_2$.

---

1) Im Auszuge mitgeteilt in den Verhandl. der Deutschen Physik. Gesellsch. 2. p. 122 ff. 1900.

III. Die Grösse der Temperaturcoefficienten der beiden Moduln ist wesentlich abhängig von der Grösse des thermischen Ausdehnungscoefficienten und von der Schmelztemperatur. Je grösser der Ausdehnungscoefficient, je niedriger die Schmelztemperatur, desto grösser der Temperaturcoefficient. Eine Ausnahme macht allein Gold, wahrscheinlich, weil alle Messungen mit Ueberschreitung der Elasticitätsgrenze ausgeführt werden mussten.

Die Verhältnisse werden anschaulich illustrirt durch die graphische Darstellung, Fig. 2, in der die Abscissen die Schmelz-

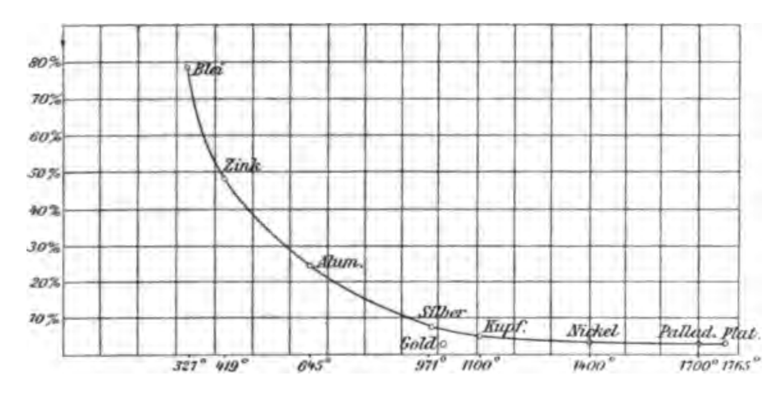



Fig. 2.

temperaturen, die Ordinaten die Temperaturcoefficienten für den Torsionsmodul bedeuten.

Auch dies Resultat stimmt mit dem von Katzenelsohn gefundenen genau überein.

IV. Die elastische Nachwirkung zeigte bei den Metallen, bei denen sie stark auftritt, nämlich bei Aluminium, Silber, Kupfer, bei Zimmertemperatur im wesentlichen denselben Gang. Bei der Temperatur der flüssigen Luft war sie bei allen Metallen verschwunden.

V. Die Elasticitätsgrenze wird bei allen Metallen durch Temperaturerniedrigung heraufgesetzt.

VI. Die Poisson'sche Constante $\mu$ steht bekanntlich mit dem Elasticitätsmodul $\eta$ und dem Torsionsmodul $k$ in folgender Verbindung:

$$1 + \mu = \frac{\eta}{2\,k}\,.$$

Mithin ist durch die Abhängigkeit von $\eta$ und $k$ von der Temperatur auch $\mu$ als Function derselben gegeben. Man erhält durch Einsetzen der Werte:

$$1 + \mu_t = (1 + \mu_{20}) \frac{1 - \alpha (t - 20)}{1 - \beta (t - 20)}.$$

Wie schon vorhin bemerkt, nimmt $\mu$ mit der Temperatur zu, und es liegt die Frage nahe, bei welcher Temperatur $\mu$ seinen oberen Grenzwert $^1/_2$ erreicht.

Aus verschiedenen Gründen wird man auf die Vermutung geführt, dass die Temperatur, bei der $\mu = \frac{1}{2}$ wird, die Schmelztemperatur des Metalles sein müsse. In der That scheinen die Beobachtungen diese Schlussfolgerung zu bestätigen.

Um sie zu verificiren, braucht man bloss $\mu$ als Function der Temperatur $= \frac{1}{2}$ zu setzen. Die so entstandene Gleichung:

$$1 + \mu_\vartheta = (1 + \mu_0) \frac{1 - \alpha (\vartheta - 20)}{1 - \beta (\vartheta - 20)} = \frac{3}{2}$$

ist linear nach $\vartheta$. Die Ausrechnung ergiebt für:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Platin | 1741° | gegen | 1765° |
| Nickel | 1391° | „ | 1400° (ca.) |
| Silber | 990° | „ | 970° |
| Kupfer | 1169° | „ | 1100° (ca.) |
| Palladium | 1724° | „ | 1600° (ca.) |
| Eisen | 1470° | „ | 1500° (ca.) |

Für die Metalle Aluminium, Zink und Blei versagt die Formel; denn sie gilt offenbar nur so lange als die Ungleichung besteht:

$$1 > \beta (t - 20);$$

setzt man hier $t$ der Reihe nach gleich den Schmelztemperaturen der genannten Metalle, so ist die Ungleichung nicht mehr erfüllt. Man darf also offenbar die nur für das Intervall von $-186°$ bis $+20°$ C. geprüften Formeln nicht extrapoliren, während dies bei den Metallen von kleinem Ausdehnungs- und Temperaturcoefficienten gestattet zu sein scheint. Im übrigen darf man aus dieser — immerhin befriedigenden — Uebereinstimmung wohl noch keine bestimmten Schlüsse ziehen.

In der folgenden Tabelle stelle ich die Resultate zusammen:

| laterial | Thermischer Ausdehnungs-coefficient | Torsions-modul $k$ | $\Delta k$ in Proc. pro 100° C. | Elasticitäts-modul $\eta$ | $\Delta \eta$ in Proc. pro 100° C. | $\mu$ | Schmelz-temperatur | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | beob. | ber. |
| tin | $0{,}0_5907$ | 6593,6 | 1,78 | 16029 | 0,732 | 0,215 | 1765° | 1741° |
| lladium | $0{,}0_41104$ | 4613,7 | 2,696 | 11284 | 1,979 | 0,223 | 1600 ca. | 1724 |
| en | $0{,}0_41113$ | 7337 | 3,035 | 18347 | 2,250 | 0,247 | 1500 | 1470 |
| ckel | $0{,}0_41279$ | 9518 | 3,280 | 23544 | 2,463 | 0,2395 | 1400 ca. | 1391 |
| ld | $0{,}0_41454$ | — | 3,014 | — | — | — | 1070 | — |
| pfer | $0{,}0_41698$ | 3967 | 4,489 | 9897 | 3,627 | 0,245 | 1100 ca. | 1169 |
| ber | $0{,}0_41900$ | 2467 | 8,209 | 5897 | 7,65 | 0,195 | 970 | 990 |
| uminium | $0{,}0_42336$ | 2329 | 24,72 | 6330 | 21,32 | 0,359 | 645 | — |
| k | $0{,}0_42905$ | 1614,4 | 48,37 | 4296,5 | — | 0,331 | 619 | — |
| i | $0{,}0_42948$ | 550,2 | 78,67 | 1493 | — | 0,4313 | 327 | — |

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten
hrer, Hrn. Prof. Warburg, unter dessen Leitung im physika-
chen Institut der Universität Berlin die Experimente ge-
cht wurden, herzlichen Dank zu sagen.

(Eingegangen 21. Februar 1901.)

## 11. *Bemerkungen zu dem Aufsatz des Hrn. Th. Middel: „Deformation durch Erwärmung als Ursache für die thermische Veränderung der Empfindlichkeit von Waagen“[1]; von W. Felgentraeger.*

In dem oben genannten Aufsatze veröffentlicht Hr. Middel Beobachtungen über den Einfluss der Temperatur auf die Gestalt des Waagebalkens, den die Herren Richarz und Krigar-Menzel bei ihrer Arbeit[2]) über die mittlere Dichte der Erde benutzt haben.

Obwohl es nun von vornherein nicht unwahrscheinlich ist, dass aus mehreren Stücken zusammengeschraubte Waagebalken[3]) infolge verschiedener Ausdehnungscoefficienten der einzelnen Teile bei Temperaturänderungen Verzerrungen erfahren, so liegt doch für die von den Herren Richarz und Krigar-Menzel beobachtete Abnahme der Empfindlichkeit bei steigender Temperatur eine andere Erklärung viel näher, die auf der ungleichen Ausdehnung der Stahlschneiden gegen den Messingbalken beruht.

Es sei[4]) $\alpha\,(7 . 10^{-6})$ die Differenz der Ausdehnungscoefficienten der beiden Materialien $h$, (10 mm) die Höhe der Mittel-, $h'$ (7 mm) die einer Endschneide; die Masse des Balkens sei $M$ (750 g), die der an den Endschneiden hängen-

1) Vgl. Th. Middel, Ann. d. Phys. 2. p. 115. 1900; Inaug.-Diss. Greifswald 1900.

2) F. Richarz u. O. Krigar-Menzel, Abhandl. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1898, Anhang.

3) Es ist natürlich vorausgesetzt, dass die Versuche des Hrn. Middel sich auf denjenigen Zustand des Balkens (mit aufgeschraubter Versteifung) beziehen, in welchem die Empfindlichkeitsbestimmungen gemacht sind, obwohl Fig. 2 und teilweise auch der Text der Dissertation dem zu widersprechen scheinen.

4) $\alpha$ ist nach den Substanzen angenommen, $h$ und $h'$ sind der Zeichnung in den Abhandl. d. Berl. Akad. entnommen, $M$ und $M'$ nur geschätzt und zwar so, dass $M + M' = 4000$ g ist (F. Richarz u. O. Krigar-Menzel, l. c. p. 39).

den Last $M'$ (3250 g), endlich bezeichne $\mathfrak{g}$ die Beschleunigung durch die Schwere. Dann nimmt das statische Moment des Balkens zu um

$$\mathfrak{g} \cdot \alpha \cdot [h M + (h + h') M'] \Delta T = \mathfrak{g} \cdot 0{,}439 \, (\text{mm, g}) \, \Delta T,$$

wenn die Temperatur um $\Delta T$ (Celsiusgrade) steigt.

Für das Beobachtungsintervall von 5°—12° macht das

$$\mathfrak{g} \cdot 3{,}07 \, (\text{mm, g}),$$

also fast 8 Proc. des $\mathfrak{g} \cdot 40$ (mm, g) betragenden gesamten statischen Momentes aus. Direct beobachtet waren 10 Proc. etwa, sodass die Uebereinstimmung in anbetracht der vielen nur näherungsweise richtigen Annahmen eine gute ist.

Dass übrigens aus den Beobachtungen des Hrn. Middel, da sie in einem ganz anderen Temperaturbereich (12°—75°) als die Empfindlichkeitsbestimmungen (5°—12°) liegen, mit Sicherheit nichts entnommen werden kann, erhellt am deutlichsten daraus, dass von den sechs aus einer grossen Anzahl ausgewählten Beobachtungsreihen, welche in der Dissertation angegeben sind, vier in dem Intervall von 35°—45° bez. 40°—50° eine Formänderung im umgekehrten Sinne aufweisen, wie in den tiefer gelegenen Temperaturen. Dass quantitativ aus den Zahlen nichts gefolgert werden kann, giebt Hr. Middel selbst zu.

Auffallend ist noch besonders, dass der Balken nach öfterem Erwärmen auf 75° seine Eigenschaft, sich bei Temperaturwechsel zu krümmen, verloren hat, während dieselbe durch 24stündige Erhitzung[1]) auf 100° nicht vernichtet ist.

Friedenau-Berlin, Februar 1901.

1) F. Richarz u. O. Krigar-Menzel, l. c. p. 22 u. 23.

(Eingegangen 25. Februar 1901.)

## 12. *Flüssige Krystalle, Entgegnung auf die Bemerkungen des Hrn. G. Tammann; von O. Lehmann.*

G. Tammann[1]) ist der Ansicht, die Beobachtungen von F. Reinitzer und L. Gattermann über die Entstehung trüber Flüssigkeiten durch Schmelzen klarer Krystalle liessen sich dadurch erklären, dass die fraglichen Krystalle beim Erhitzen in ein Gemenge zweier flüssiger Phasen zerfallen, von welchen die eine in Form feinster Tröpfchen in der anderen suspendirt ist.

Ein solches Zerfallen wäre denkbar. Ich selbst habe eine Menge von Beobachtungen über das analoge Zerfallen klarer Krystalle in eine feste und eine flüssige Phase gemacht. So bildet sich beispielsweise aus einem wasserhaltigen Krystall von Kobaltchlorür oder Eisenchlorür beim Erhitzen eine trübe Flüssigkeit, deren Trübung bedingt ist durch sehr kleine Kryställchen eines wasserärmeren Salzes. Beim Abkühlen bilden sich die früheren klaren Krystalle wieder zurück.[2])

Bei fortgesetztem Erhitzen wird die trübe Flüssigkeit infolge Auflösung der Kryställchen des wasserärmeren Salzes klar, beim Abkühlen kann die Trübung infolge Wiederbildung derselben aufs neue auftreten.

Aehnliche Erscheinungen zeigen sich bei manchen Mischkrystallen, wofür in meinem Buche über Molecularphysik p. 430 ff., sowie p. 746 ff. Beispiele gegeben sind.

Lägen keine weiteren Thatsachen vor, als die von Reinitzer und Gattermann beobachtete Entstehung trüber Schmelzen und das Klarwerden derselben beim Erhitzen, sowie die Rückbildung der trüben Schmelzen und schliesslich der klaren Krystalle beim Erkalten, so könnte man allerdings im Zweifel sein, ob nicht Tammann's Ansicht zutreffen könnte; obschon in den genannten Fällen, insbesondere beim Ueber-

1) G. Tammann, Ann. d. Phys. 4. p. 524. 1901.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1. p. 102. 1877.

gang der durch Kryställchen getrübten Flüssigkeit in die klare (da es sich um zunehmende Löslichkeit mit steigender Temperatur handelt, nicht Umwandlung in eine enantiotrope Modification) naturgemäss die Uebergangspunkte keine so scharfen sind, wie sie bei den in Frage stehenden doppeltbrechenden Flüssigkeiten beobachtet werden.

Die Gründe, welche mich veranlasst haben, den Begriff der flüssigen Krystalle einzuführen, sind in einer Menge von mir selbst gemachter Beobachtungen zu suchen, die ich vor einigen Monaten übersichtlich zusammengestellt habe.[1]) Hrn. Tammann scheint dies entgangen zu sein, da er die fragliche Arbeit nicht erwähnt. Obschon nun ein Hinweis hierauf genügen könnte, möchte ich doch die Bemerkungen Tammann's nicht ganz unerwidert lassen.

1. Dass die trübe Flüssigkeit nicht ein Gemisch zweier Flüssigkeiten sein kann, folgt daraus, dass die doppeltbrechenden Tropfen in der klaren Flüssigkeit Oberflächenspannung zeigen. Die durch kleine Kryställchen von Eisenchlorür getrübte Lösung beispielsweise kann in der klaren Lösung keinen Tropfen bilden, der die Erscheinungen der Oberflächenspannung zeigt.

2. Dass nicht Tröpfchen einer zweiten Flüssigkeit die Doppelbrechung bedingen, geht daraus hervor, dass, wie schon Tammann selbst bemerkt, deutliche Auslöschungsrichtungen vorhanden sind.

3. Dass nicht, wie Tammann anzunehmen scheint, diese Auslöschungsrichtungen bedingt sind durch neben den Tröpfchen an den Glasflächen ausgeschiedene Kryställchen einer dritten Substanz (was mir überhaupt nicht verständlich ist, insofern, auch wenn die Kryställchen sich in Dunkelstellung befinden, die Tröpfchen eine Aufhellung des Gesichtsfeldes bedingen müssten), ist mit Sicherheit daraus zu schliessen, dass der durch die Interferenzfarbe (Untersuchung mit Spectroskop und Gypskeil) sich kundgebende Gangunterschied der durch Doppelbrechung entstandenen Strahlen der *Schichtdicke* der doppeltbrechenden Flüssigkeit *proportional* ist.

4. Dass beim Verschieben des Deckglases sich die Verteilung der hellen und dunkeln Felder nicht ändert, erklärt

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 649. 1900.

sich durch das Haften der dem Glase anliegenden Molecüle an der Glasfläche, nach welchen sich die übrigen orientiren.

5. Dass auch bei heftiger Bewegung der Flüssigkeit keine erhebliche Störung der Doppelbrechung erzeugt wird, findet seine Erklärung darin, dass die gestörte Molecularanordnung sich fast momentan wiederherstellt. Man kann dies z. B. beobachten bei Störung der Molecularanordnung durch ein magnetisches Feld. Beim Verschwinden desselben kehren die Molecüle sofort *ohne messbare Zeitdauer* in die frühere Anordnung zurück.

6. Dass die Grenze zwischen doppeltbrechender und klarer Flüssigkeit keine Zacken zeigt, wie sie ein an eine Flüssigkeit angrenzendes Aggregat von Krystallen infolge der „vectoriellen Natur der Geschwindigkeit des Wachsens“ zeigen muss, ist dadurch bedingt, dass die Gestalt der krystallinischen Flüssigkeit lediglich durch die Oberflächenspannung bedingt wird und eine sich bildende Unebenheit sofort wieder durch diese beseitigt wird. Nur bei „fliessenden“ (nicht „flüssigen“) Krystallen, welche eine Spur Verschiebungselasticität zeigen, d. h. bereits zu den festen Körpern zu rechnen sind, zeigen sich unrunde oder eckige Tropfen.

7. Dass der Reinigungsprocess, dem Tammann die Substanzen unterzogen hat, indem er sie unter einem Druck von 2—4 mm bei 170—180° 20 Stunden lang destillirte, in Wirklichkeit eine Verunreinigung bewirkte, indem sich vermutlich infolge der langdauernden Erhitzung ein leichter flüchtiges Zersetzungsproduct bildete, dürfte leicht nachzuweisen sein dadurch, dass bei Vermischung der angeblich äusserst reinen Substanz mit der braunen Substanz, von welcher sie durch Destillation befreit worden sein soll, nicht wieder die ursprüngliche, doppeltbrechende Flüssigkeit bildende Substanz entsteht. Jedenfalls müsste Tammann diese Probe auf die Richtigkeit seines Verfahrens anstellen, wenn die aus dem Verhalten der angeblich reinen Krystalle gezogenen Schlüsse Anspruch auf Beachtung haben sollten.

8. Die trübe Schmelze des Cholesterylbenzoats habe ich nie zu den flüssigen Krystallen gerechnet, sondern zu den sehr weichen festen Krystallen, die so weich sind, dass sie infolge ihres Gewichtes fliessen können wie eine gewöhn-

liche Flüssigkeit und deshalb „fliessende“ Krystalle genannt wurden.

9. Wie sich die „hellen Stellen auf dunklem Grunde“ und die scheinbaren Sphärokrystalle in isotroper Flüssigkeit bei Cholesterylbenzoat erklären, habe ich bereits in meiner letzten oben citirten Arbeit dargelegt. Eine ausführlichere Beschreibung wird in einer grösseren Publication gegeben werden, die in Vorbereitung ist.[1])

1) Zu meinem Bedauern bin ich in diesem Jahre verhindert, mich mit der Angelegenheit zu beschäftigen, hoffe aber im nächsten Jahre hierzu Zeit zu finden.

(Eingegangen 25. Februar 1901.)

## 13. *Ueber die Verteilung der Elektricität auf dem Ellipsoid; von G. Jäger.*

Unter obigem Titel erschien eine Abhandlung von Hrn. H. Dörrie in diesen Annalen.[1]) Ich erlaube mir, darauf hinzuweisen, dass denselben Gang, die Verteilung der Elektricität auf einem Ellipsoid zu berechnen, schon J. Stefan in seiner Abhandlung „Ueber das Gleichgewicht der Elektricität auf einer Scheibe und einem Ellipsoid"[2]) eingeschlagen hat.

Wien, den 11. März 1901.

1) H. Dörrie, Ann. d. Phys. 4. p. 638. 1901.

2) J. Stefan, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 101. p. 1583—1588. 1892; Fortschr. d. Math. 24. p. 1047—1049. 1892.

(Eingegangen 12. März 1901.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

# ANNALEN

DER

# PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

**VIERTE FOLGE.**

BAND 5. HEFT 2.

DER GANZEN REIHE 310. BANDES 2. HEFT.



UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

**M. PLANCK**

HERAUSGEGEBEN VON

**PAUL DRUDE.**




LEIPZIG, 1901.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

# Inhalt.



---

Manuscripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude**, zu senden. Seine Adresse ist **Giessen**, Nahrungsberg 8.

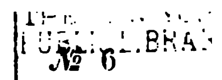
Es wird gebeten, die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Citate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.




ANNALEN DER PHYSIK.
VIERTE FOLGE. BAND 5.

## 1. *Ueber die Parameter der Krystallphysik und über gerichtete Grössen höherer Ordnung; von W. Voigt.*

(In kürzerer Form in den Nachr. v. d. Kgl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen, Math.-phys. Klasse, 1900, Heft 4 veröffentlicht.)

### I. Allgemeine Grundsätze.

1. *Vectoren und Tensoren.* Die Versuche, physikalische Eigenschaften der Krystalle durch geometrische Hülfsmittel zu veranschaulichen, sind ziemlich alt. Eines der bekanntesten Beispiele bietet die Darstellung der optischen Eigenschaften gewöhnlich doppeltbrechender Krystalle für eine jede Farbe mit Hülfe eines Ellipsoides oder eines Ovaloides durch Fresnel, die Spätere in mannigfaltiger Weise (z. B. durch Einführung der sogenannten Indexflächen) verändert bez. ergänzt haben. Untersucht man, was die verschiedenen Darstellungen Gemeinsames und Wesentliches besitzen, so findet man dasselbe in der Benutzung der Thatsache, dass *das optische Verhalten jener Körper für jede Farbe durch drei zu einander normal gerichtete Grössen erschöpfend bestimmt wird*, deren Orientirungen und Grössen der Substanz und der in Betracht gezogenen Farbe individuell sind, und deren Zahlwerte durch gewisse, jenen Richtungen parallele Fortpflanzungsgeschwindigkeiten geliefert werden.

Man hat demgemäss wohl gelegentlich gesagt, dass das optische Verhalten der nicht activen Krystalle durch drei zu einander normale *Vectoren* charakterisirt werde. Indessen ist hiergegen zu erinnern, dass die durch jene gerichteten Grössen bestimmten optischen Symmetrieaxen nicht die *Ein*seitigkeit besitzen, die für Vectorgrössen charakteristisch ist, sondern dass sie *zwei gleichwertige Seiten haben*, wie Analoges von gewissen in der Elasticitätslehre auftretenden variabeln Grössen, nämlich von den Spannungen und den linearen Dilatationen gilt. Bei





Benutzung des von mir seiner Zeit vorgeschlagenen und der Bezeichnung „Vector“ nachgebildeten Namens der *Tensoren*[1]) für zweiseitige gerichtete Grössen würde man also *drei zu einander normale Tensoren* oder kürzer *ein Tensortripel* als für das optische Verhalten eines nicht activen Krystalles charakteristisch bezeichnen können.

Ein Vector $V$ wird symmetrisch bestimmt durch seine Projectionen oder Componenten nach drei beliebig festgelegten, am besten zu einander normalen Coordinatenaxen, d. h. durch die Ausdrücke:

$$V_1 = V\alpha, \quad V_2 = V\beta, \quad V_3 = V\gamma, \tag{1}$$

in denen $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ die Richtungscosinus von $V$ gegen die Coordinatenaxen bedeuten. Auch ein Tensor lässt sich durch derartige Projectionen symmetrisch bestimmen, aber diese Bestimmung würde nicht glücklich sein, da sie eine Umkehrung des *Vorzeichens* mit einer Umkehrung des *Richtungs*sinnes der betreffenden Grösse gleichwertig erscheinen lässt, was zwar der *Ein*seitigkeit des Vectors, aber keineswegs der *Zwei*seitigkeit des Tensors entspricht. Die Zweiseitigkeit des letzteren kommt zum Ausdruck, wenn man als Componenten eines Tensors $T$ seine Producte in die Quadrate seiner Richtungscosinus $\alpha, \beta, \gamma$ oder in deren Producte zu je zweien definirt, also etwa setzt

$$\begin{cases} A = T\alpha^2, & B = T\beta^2, & C = T\gamma^2, \\ A' = T\beta\gamma, & B' = T\gamma\alpha, & C' = T\alpha\beta, \end{cases} \tag{2}$$

worin passend $A$, $B$, $C$ als Componenten *erster*, $A'$, $B'$, $C'$ als solche *zweiter* Art nach den Coordinatenaxen bezeichnet werden. Dabei kann man den Ausdrücken für $A$, $B$, $C$ einer-, denen für $A'$, $B'$, $C'$ andererseits je einen gemeinsamen Zahlenfactor beilegen, ohne dass hierdurch die Eigenschaft verloren ginge, dass sowohl $A$, $B$, $C$ als $A'$, $B'$, $C'$ den resultirenden Tensor $T$ nach Grösse und nach Richtung mit gewissen, hier nicht zu erörternden Ausnahmen[2]) vollständig bestimmen.

---

1) Allgemeines über Tensoren: W. Voigt, Die fundamentalen physikalischen Eigenschaften der Krystalle, Leipzig 1898. p. 20 ff.; Gött. Nachr., Math.-physik. Kl., Heft 2, 1900; Elementare Mechanik, Leipzig 1901. p. 10 ff.

2) z. B. Elementare Mechanik, p. 18.

Die obige Verfügung gewinnt noch besonders dadurch
n Bedeutung, dass, wie bei den Tensoren der Elasticitäts-
heorie in letzterer gezeigt zu werden pflegt[1]), ein Tensortripel
nit den Richtungscosinus $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \alpha_3, \beta_3, \gamma_3$ seiner
Tensoren $T_1, T_2, T_3$ durch die sechs Componenten

$$(3)\quad \begin{cases} A = \sum T_h \alpha_h^2, & B = \sum T_h \beta_h^2, & C = \sum T_h \gamma_h^2, \\ A' = \sum T_h \beta_h \gamma_h, & B' = \sum T_h \gamma_h \alpha_h, & C' = \sum T_h \alpha_h \beta_h, \end{cases}$$

ür

$$h = 1, 2, 3,$$

ollkommen bestimmt ist, und dass mehrere coexistirende Tensor-
ripel sich häufig zu einer Resultanten zusammensetzen, deren
omponenten durch die Summen der gleichartigen Einzelcom-
onenten von der vorstehenden Art dargestellt werden.

Auch in den Ausdrücken (3) können für die Componenten
rster und die zweiter Art rechts gemeinsame Factoren zu-
efügt werden, ohne deren Charakter zu ändern.

Bezüglich der Verfügung über diese Factoren kann man
ich von der Absicht leiten lassen, eine Analogie zu den Aus-
rücken für *Vector*componenten herzustellen. Von letzteren geht
 eine in den resultirenden Vector über, wenn die betreffende
oordinatenaxe dem Vector selbst parallel wird. Aehnlich
erden die Componenten $A, B, C$ mit je einem der Tensoren
$_1, T_2, T_3$ identisch, wenn die Richtungen des Tripels den
oordinatenaxen parallel werden, vorausgesetzt, dass der Factor
er $\sum T_h \alpha_h^2, \ldots$ so, wie in (3) geschrieben, Eins ist.

Die Componenten eines Vectors verhalten sich bei Co-
rdinatentransformationen wie die relativen Coordinaten $x, y, z$
weier Punkte; die in (3) zusammengestellten Tensorcomponenten
erhalten sich dabei bez. wie die Quadrate und wie die Pro-
ucte jener Coordinaten zu zweien, vorausgesetzt, dass der
actor der $\sum T_h \beta_h \gamma_h$ so, wie in (3), gleich Eins belassen wird.

Aber die so erhaltenen sechs Ausdrücke (3) transformiren
ch nicht *orthogonal*, wie dies Vectorcomponenten thun und
e es für zahlreiche allgemeine Betrachtungen erwünscht ist.
llen sie diese Eigenschaften erhalten und daneben für spe-
lle Coordinatenrichtungen die Tensoren selbst liefern, so
ss man den Ausdrücken für die Componenten zweiter Art

1) l. c. p. 20.

den Factor $\sqrt{2}$ beilegen, während man denjenigen erster Art den Factor Eins belässt.[1])

Für die *orthogonalen Tensorcomponenten* ergiebt sich auf diese Weise das Schema

$$(4)\left\{\begin{array}{lll} T_{11}=\sum T_h \alpha_h^2, & T_{22}=\sum T_h \beta_h^2, & T_{33}=\sum T_h \gamma_h^2, \\ T_{23}=\sqrt{2}\sum T_h \beta_h \gamma_h, & T_{31}=\sqrt{2}\sum T_h \gamma_h \alpha_h, & T_{12}=\sqrt{2}\sum T_h \alpha_h \beta_h, \end{array}\right.$$

für

$$h = 1, 2, 3,$$

wobei die $T_{hk}$ neue Bezeichnungen sind.

2. *Gerichtete Grössen höherer Ordnung.* Zieht man in Betracht, dass sich die Vectorcomponenten wie die relativen Coordinaten

$$(5) \qquad x, y, z,$$

die orthogonalen Tensorcomponenten wie die Aggregate

$$(6) \qquad x^2, y^2, z^2, \sqrt{2}\,yz, \sqrt{2}\,zx, \sqrt{2}\,xy$$

transformiren, so liegt es nahe, in der hierdurch angefangenen Reihe von gerichteten Grössen noch weiter zu gehen. Zehn Functionen, die sich bei Coordinatentransformationen verhalten wie die orthogonalen Ausdrücke:

$$(7)\left\{\begin{array}{l} x^3, y^3, z^3, \sqrt{3}\,x^2 y, \sqrt{3}\,x^2 z, \sqrt{3}\,y^2 z, \sqrt{3}\,y^2 x, \\ \sqrt{3}\,z^2 x, \sqrt{3}\,z^2 y, \sqrt{6}\,xyz, \end{array}\right.$$

wird man als die orthogonalen Componenten eines Systems gerichteter Grössen *dritter*, fünfzehn, die sich transformiren wie

$$(8)\left\{\begin{array}{l} x^4, y^4, z^4, 2x^3 y, 2x^3 z, 2y^3 z, 2y^3 x, 2z^3 x, 2z^3 y \\ \sqrt{6}\,y^2 z^2, \sqrt{6}\,z^2 x^2, \sqrt{6}\,x^2 y^2, \\ 2\sqrt{3}\,x^2 yz, 2\sqrt{3}\,y^2 zx, 2\sqrt{3}\,z^2 xy, \end{array}\right.$$

als die orthogonalen Componenten eines Systems gerichteter Grösser *vierter* Ordnung bezeichnen können etc. Dabei erscheinen die Vectoren als gerichtete Grössen *erster*, die Tensortripel als solche *zweiter* Ordnung, und die Scalare kann man als solche *nullter* Ordnung an den Anfang der Reihe stellen.

Man bemerkt, dass in den Componenten der gerichteten Grössen höherer Ordnung gewisse Wurzelgrössen eine grosse

1) Vgl. z. B. Gött. Nachr. l. c. p. 123.

Rolle spielen; zur Vereinfachung der Formeln wollen wir dieselben weiterhin stets abkürzen, und zwar setzen

$$\sqrt{2} = r, \quad \sqrt{3} = s. \tag{9}$$

Ferner wollen wir zur Erleichterung der Uebersicht hier die Symbole zusammenstellen, mit denen im Folgenden die gerichteten Grössen verschiedener Ordnung und ihre orthogonalen Componenten bezeichnet werden sollen. Soweit es sich um *Variable* handelt und die Grössen noch ganz allgemein, ohne Beziehung auf bestimmte physikalische Verhältnisse geführt werden, mögen

*Scalare* mit $S$ oder $Z$,

*Vectoren* mit $V$, $U$, $W$ oder $J$, ihre (orthogonalen) Componenten mit $V_1$, $V_2$, $V_3$ etc.,

*Tensortripel* mit $T$, $P$, $Q$ oder $R$, — wenn es auf die einzelnen Teile des Tripels ankommt, auch mit $T_1$, $T_2$, $T_3$ etc., — ihre orthogonalen Componenten aber mit $T_{11}$, $T_{22}$, $T_{33}$, $T_{23}$, $T_{31}$, $T_{12}$ etc. bezeichnet werden.

Ein vollständiges System gerichteter Grössen *dritter* Ordnung wollen wir mit $H$, seine zehn Componenten mit $H_{111}$, $H_{222}$, ... $H_{123}$, ein System *vierter* Ordnung mit $L$, seine fünfzehn Componenten mit $L_{1111}$, $L_{2222}$, ... $L_{3312}$ bezeichnen, wobei das Gesetz der Indices sich durch die Vergleichung mit dem Schema (7) bez. (8) sogleich ergiebt.

Für den Fall, dass es sich um *constante Parameter* ohne specielle physikalische Bedeutung handelt, sollen die verschiedenen Grössengattungen durch die den obigen entsprechenden *kleinen* Buchstaben dargestellt werden. —

Eine eingehende Untersuchung der gerichteten Grössen dritter und vierter Ordnung soll hier nicht vorgenommen werden; für letztere fehlen anscheinend überhaupt noch geometrische Vorstudien. Für unsere Zwecke genügt die folgende Bemerkung.

Das *Tensortripel* $T$ wird nach Grösse und Lage charakterisirt durch die centrische Oberfläche zweiten Grades von der durch die sechs Tensorcomponenten bestimmten Gleichung:

$$T_{11} x^2 + T_{22} y^2 + T_{33} z^2 + r (T_{23} y z + T_{31} z x + T_{12} x y) = \pm 1, \tag{10}$$

deren Hauptaxen der Lage nach direct mit den resultirenden Tensoren $T_1$, $T_2$, $T_3$ des Tripels zusammenfallen, während sie durch ihre reciproken Quadrate deren Grössen darstellen.

Ein vollständiges System $H$ gerichteter Grössen *dritter* Ordnung wird analog charakterisirt sein durch eine Oberfläche dritten Grades mit der durch die bezüglichen Componenten bestimmten Gleichung:

$$(11)\quad \begin{cases} H_{111}\,x^3 + H_{222}\,y^3 + H_{333}\,z^3 + s\,(H_{112}\,x^2 y + H_{113}\,x^2 z \\ \qquad + H_{223}\,y^2 z + H_{221}\,y^2 x + H_{331}\,z^2 x + H_{332}\,z^2 y) \\ \qquad + r\,s\,H_{123}\,x\,y\,z = \pm 1. \end{cases}$$

Speciell kann man durch sieben geeignet gewählte Radienvectoren dieser Oberfläche das durch die zehn Componenten $H_{111}, \ldots H_{123}$ bestimmte *resultirende* System der gerichteten Grössen dritten Grades darstellen. Dabei geben diese Radien durch ihre (einseitigen) Richtungen unmittelbar die Richtungen der betreffenden Resultirenden, durch die reciproken dritten Potenzen ihrer Zahlwerte deren Grössen an. Das System möge im Folgenden, um die Ordnung und den Charakter der betreffenden Grössen anzudeuten, als *ein System von Trivectoren* bezeichnet werden.

Werden die sieben Trivectoren eines vollständigen Systems bez. gleich $H_k$, ihre Richtungscosinus gleich $\alpha_k$, $\beta_k$, $\gamma_k$ $(k = 1, 2, 3 \ldots 7)$ gesetzt, so werden seine orthogonalen Componenten nach (7) gegeben sein durch

$$(12)\quad \begin{cases} H_{111} = \sum H_h\,\alpha_h^3, \;\ldots\; H_{112} = s\sum H_h\,\alpha_h^2\beta_h, \;\ldots \\ H_{113} = s\sum H_h\,\alpha_h^2\gamma_h, \;\ldots\; H_{123} = r\,s\sum H_h\,\alpha_h\beta_h\gamma_h. \end{cases}$$

Ein vollständiges System $L$ gerichteter Grössen *vierter* Ordnung ist charakterisirt durch die Oberfläche vierten Grades von der Gleichung:

$$(13)\quad \begin{cases} L_{1111}\,x^4 + L_{2222}\,y^4 + L_{3333}\,z^4 \\ \qquad + 2\,(L_{1112}\,x^3 y + L_{1113}\,x^3 z + \ldots + L_{3332}\,z^3 y) \\ \qquad + r\,s\,(L_{2233}\,y^2 z^2 + L_{3311}\,z^2 x^2 + L_{1122}\,x^2 y^2) \\ \qquad + 2\,s\,(L_{1123}\,x^2 y\,z + L_{2231}\,y^2 z\,x + L_{3312}\,z^2 x\,y) = \pm 1. \end{cases}$$

Hier kann man 12 geeignet gewählte Radienvectoren zur Darstellung des durch die 15 Componenten $L_{1111}, \ldots L_{3312}$ bestimmten *resultirenden* Systems heranziehen. Wiederum geben

jene Radien durch ihre (zweiseitigen) Richtungen die Lagen der Resultirenden an; die reciproken vierten Potenzen ihrer Zahlwerte bestimmen deren Grössen.

Wir werden weiterhin ein solches System gerichteter Grössen vierter Ordnung, um Ordnung und Charakter kurz anzudeuten, als *ein System von Bitensoren* bezeichnen.

Werden die zwölf Bitensoren eines vollständigen Systemes bez. gleich $L_h$, ihre Richtungscosinus gleich $\pm\alpha_h$, $\pm\beta_h$, $\pm\gamma_h$ ($h = 1, 2, 3 \ldots 12$) gesetzt, so werden nach (8) seine orthogonalen Componenten gegeben sein durch

$$(14)\quad \begin{cases} L_{1111} = \sum L_h \alpha_h^4, \ldots \\ L_{1112} = 2\sum L_h \alpha_h^3 \beta_h, \ldots \quad L_{1113} = 2\sum L_h \alpha_h^3 \gamma_h, \ldots \\ L_{1122} = r\,s\sum L_h \alpha_h^2 \beta_h^2, \ldots \quad L_{1123} = 2\,s\sum L_h \alpha_h^2 \beta_h \gamma_h, \ldots - \end{cases}$$

Es ist bekannt, dass es Vectorcomponenten giebt, die bei Umkehrung aller Coordinatenrichtungen ihr Vorzeichen wechseln, andere, die es hierbei bewahren. Nach der Definition (1) hängt dies davon ab, wie der *resultirende* Vector sich bei einer solchen Inversion des Coordinatensystems verhält. Der Zahlwert eines *Verschiebungs*vectors bleibt dabei ungeändert, nicht aber der eines *Drehungs*vectors, da man zur analytischen Formulirung des Drehungssinnes diesen zu dem Coordinatensystem in Beziehung setzen muss, und letzteres durch die Inversion seinen Charakter ändert, z. B. aus einem rechten zu einem linken wird. Man hat, um dies in Namen anzudeuten, die Vectoren in *polare* und in *axiale* geschieden und wird vielleicht gut daran thun, auch die gerichteten Grössen höherer Ordnung in zwei (analog zu bezeichnende) Klassen zu sondern, *je nachdem die Zahlwerte ihre Resultirenden bei einer Inversion des Coordinatensystems ihre Vorzeichen bewahren oder aber umkehren.*

3. *Hülfsmittel zur Deutung specieller Parameterarten.* Nachdem wir im Vorstehenden die gerichteten Grössen beliebig hoher Ordnung und ihre Componenten definirt haben, wollen wir nun untersuchen, inwieweit sie dazu dienen können, physikalische Eigenschaften der Krystalle geometrisch zu veranschaulichen, d. h., inwieweit sich die Parameter der Krystallphysik als Componenten gerichteter Grössen auffassen bez. in dergleichen zerlegen lassen. Dabei werden wir an gewisse für

die einzelnen Gebiete charakteristische scalare Functionen anknüpfen und auf sie die nachstehenden Sätze anwenden.

Satz I. *Ist ein Scalar $S$ eine beliebige Function eines Systems orthogonaler Variabeln, so ist jeder erste Differentialquotient nach einer dieser Variabeln bezüglich der Transformationseigenschaften dieser selbst gleichartig.*

In der That, sind $X_1, X_2 \ldots X_n$ die Variabeln, die sich nach dem Schema

$$X_h = \sum_i \alpha_{hi} Y_i, \quad Y_k = \sum_j \alpha_{jk} X_j$$

in die $Y_1, Y_2, \ldots Y_n$ transformiren, so ist auch

$$\frac{\partial S}{\partial X_h} = \sum_i \alpha_{hi} \frac{\partial S}{\partial Y_i}, \quad \frac{\partial S}{\partial Y_k} = \sum_j \alpha_{jk} \frac{\partial S}{\partial X_j}.$$

Hieraus folgt noch specieller:

Satz II. *Ist ein Scalar $S$ eine homogene lineare Function eines Systems orthogonaler Variabeln, so ist jeder ihrer Parameter der in ihn multiplicirten Variabeln bezüglich der Transformationseigenschaften gleichartig.*

In der That, ist $S$ in der Form $S = \sum_h a_h X_h$ gegeben, so gilt auch $a_h = \partial S / \partial X_h$.

Aus letzterem ergiebt sich die folgende Regel: Lässt sich eine beliebige scalare Function auf die Gestalt eines oder mehrerer in orthogonalen Variabeln linearen Ausdrücke bringen, so haben deren Parameter leicht erkennbare Transformationseigenschaften; da aber die Transformationseigenschaften die gerichteten Grössen verschiedener Ordnung charakterisiren, so ist mit Feststellung der ersteren auch der geometrische Charakter der betreffenden Parameter erwiesen. Bei der Anwendung dieser Regel wollen wir uns auf die wichtigste Art von Scalaren beschränken, die bei Umkehrung aller Coordinatenrichtungen ihr Vorzeichen nicht wechseln, also Functionen entgegengesetzten Verhaltens (*Pseudoscalare*), wie z. B. die magnetische Dichte, ausschliessen.

Die scalaren Functionen $S$, an die wir unten unsere speciellen Untersuchungen anknüpfen werden, und die in der Regel Energiegrössen darstellen, sind bilinear in je zwei Arten verschiedener Variabeln, also von vornherein im allgemeinen noch nicht in

einer Form, welche ohne weiteres die Anwendung des zweiten der vorstehenden Sätze gestattet. Es wird jedesmal die Aufgabe sein, die Glieder der Functionen $S$ so zu combiniren, dass sie eine oder mehrere Gruppen von in orthogonalen Variabeln linearen Ausdrücken bilden; auf letztere ist der obige Satz II dann unmittelbar anzuwenden.

Hierbei bleibt ersichtlich eine gewisse Unbestimmtheit, insofern in einem Product aus einer Constanten und einer Variabeln jederzeit der Constanten ein willkürlicher Factor $f$ zugefügt werden kann, wenn man denselben zugleich an der Variabeln als Nenner anbringt. In jedem Componentensystem einer bestimmten Ordnung bleibt somit ein allen gemeinsamer Factor willkürlich. Derselbe ist im weiteren der Einfachheit halber so bestimmt, dass die *ersten* Glieder der *höchsten* Componentenreihe keinen bei der Multiplication in den betreffenden constanten Coefficienten sich forthebenden Factor zeigen.

## II. Specielle Anwendungen.

Wir wollen nunmehr die verschiedenen Gebiete der Krystallphysik in Bezug auf ihre Parameter systematisch untersuchen. Dabei sollen auch die einfachsten Fälle, wo die bezüglichen Resultate allbekannt sind, der Vollständigkeit halber berücksichtigt werden. Wirklich neue Aufklärungen bieten sich erst bei den complicirteren Beziehungen.

1. *Ein Scalar, bilinear in einem Scalar und drei Vectorcomponenten:*

$$S = Z(m_1 V_1 + m_2 V_2 + m_3 V_3). \tag{15}$$

Der Ausdruck hat unmittelbar die für die Anwendung des Satzes von p. 248 gewünschte Form, da die Vectorcomponenten, bez. ihre Producte in denselben Scalar, sich orthogonal transformiren. Es sind demgemäss $m_1$, $m_2$, $m_3$ gleichfalls Vectorcomponenten nach den Coordinatenaxen; der resultirende Vector $m$ ist für die in der Relation (15) ausgesprochene Eigenschaft der Substanz charakteristisch, er hat polare oder axiale Natur, je nachdem gleiches von $V$ gilt.

Das wichtigste Beispiel liefern die sogenannten *pyroelektrischen* Umsetzungen[1]), (thermische Elektricitätserregung und

1) W. Voigt, Wied. Ann. 55. p. 705. 1895.

elektrische Erwärmung) für welche die freie Energie $\xi$ der Volumeneinheit bei kleinen Temperaturänderungen $\tau$ gegeben ist durch den Ausdruck

$$\xi = -\tau(m_1 X + m_2 Y + m_3 Z), \tag{16}$$

falls $X$, $Y$, $Z$ die elektrischen Feldcomponenten bezeichnen. Für die *Componenten a, b, c des elektrischen Momentes* nach den Coordinatenaxen ergiebt sich

$$\left\{\begin{aligned} a &= -\frac{\partial \xi}{\partial X} = m_1 \tau, \quad b = -\frac{\partial \xi}{\partial Y} = m_2 \tau, \\ c &= -\frac{\partial \xi}{\partial Z} = m_3 \tau; \end{aligned}\right. \tag{17}$$

der für den Vorgang charakteristische und ebenso, wie die Feldstärke, *polare* Vector ist hier das durch die Temperaturänderung Eins erregte elektrische Moment $m$ selbst, dessen Richtung und Grösse der Substanz individuell ist.

Für die *specifische Entropie* folgt:

$$\eta = -\frac{\partial \xi}{\partial \tau} = m_1 X + m_2 Y + m_3 Z. \tag{18}$$

Gemäss dem ersten Satz von p. 248 ist $\eta$ ein Scalar.

2. *Ein Scalar, bilinear in einem Scalar und sechs Tensorcomponenten:*

$$S = Z(k_1 T_{11} + k_2 T_{22} + k_3 T_{33} + k_4 T_{23} + k_5 T_{31} + k_6 T_{12}). \tag{19}$$

Auch hier ist — da, wie oben gesagt, unter den $T_{hi}$ *orthogonale* Tensorcomponenten verstanden sind, und ein scalarer Factor die Transformationseigenschaften nicht beeinflusst — die angesetzte Form unmittelbar die von uns früher geforderte. Die Parameter $k_h$ sind hiernach gleichfalls orthogonale Tensorcomponenten, und der in dem Ansatz ausgesprochene Vorgang wird durch ein Tensortripel erschöpfend charakterisirt.

Versteht man unter $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ die Richtungscosinus einer beliebigen Richtung, so ist

$$k_l = k_1 \alpha^2 + k_2 \beta^2 + k_3 \gamma^2 + r(k_4 \beta\gamma + k_5 \gamma\alpha + k_6 \alpha\beta) \tag{20}$$

die Componente erster Art des Tensortripels der $k_h$ nach der Richtung von $l$. Trägt man also je nach dem Vorzeichen von $k_l$ eine Strecke von der Länge $\sqrt{\pm 1/k_l} = \varrho$ von einem festen

Punkte aus auf der Richtung $l$ auf, so erfüllen die Endpunkte von $\varrho$ bei wechselnden $\alpha, \beta, \gamma$ eine Oberfläche, deren Gleichung bei Einführung der Coordinaten $\varrho\alpha = x$, $\varrho\beta = y$, $\varrho\gamma = z$ lautet

$$(21) \quad \pm 1 = k_1 x^2 + k_2 y^2 + k_3 z^2 + r(k_4 y z + k_5 z x + k_6 x y).$$

Dies ist aber nach (10) die für das Tensortripel der Parameter $k_h$ charakteristische Oberfläche. —

Das wichtigste Beispiel liefern die *thermisch-mechanischen* Umsetzungen innerhalb eines Krystalles (thermische Dilatation und mechanische Erwärmung), für welche die freie Energie $\xi$ der Volumeneinheit die Form hat[1])

$$(22) \quad \xi = -\tau(p_1 x_x + p_2 y_y + p_3 z_z + p_4 y_z + p_5 z_x + p_6 x_y);$$

dabei bezeichnet wiederum $\tau$ die (klein angenommene) Temperaturänderung, $x_x, \ldots x_y$ sind die Deformationsgrössen. Da $x_x, y_y, z_z, y_z/r, z_x/r, x_y/r$ orthogonale Tensorcomponenten sind, so gilt gleiches von $p_1, p_2, p_3, p_4 r, p_5 r, p_6 r$.

Für die *Componenten des thermischen Druckes* ergiebt sich

$$(23) \quad A_x = -\frac{\partial \xi}{\partial x_x} = p_1 \tau, \ldots \quad A_y = -\frac{\partial \xi}{\partial x_y} = p_6 \tau,$$

wobei $A_x, B_y, C_z, r B_z, r C_x, r A_y$ orthogonale Tensorcomponenten darstellen; das resultirende Tensortripel des Parameter $p_h$ ist also in unserem Falle dasjenige der einer Temperaturänderung Eins entsprechenden thermischen Hauptdrucke, dessen Lage und Grösse der Substanz individuell ist.

Für die *specifische Entropie* folgt:

$$(24) \quad \eta = -\frac{\partial \xi}{\partial \tau} = p_1 x_x + p_2 y_y + \cdots + p_6 x_y.$$

Versteht man wiederum unter $\alpha, \beta, \gamma$ die Richtungscosinus der beliebigen Richtung $l$, so stellt

$$(25) \quad L_l = \tau(p_1 \alpha^2 + p_2 \beta^2 + \ldots 2 p_6 \alpha \beta)$$

den bei der Temperaturerhöhung $\tau$ eintretenden normalen thermischen Druck in der Richtung $l$ dar. $\sqrt{\pm \tau / L_l} = \varrho$, als Strecke auf der Richtung $l$ aufgetragen, liefert gemäss (21) die für das Tensortripel der Parameter $p_h$ charakteristische Oberfläche in anschaulicher physikalischer Deutung. —

1) W. Voigt, Wied. Ann. 36. p. 747. 1889.

Ein in seiner ganzen Ausdehnung *gleichmässig* erwär homogener krystallinischer Körper, *der äusseren Drucken ausgesetzt ist*, erfährt durch die Temperaturerhöhung eine artige Deformation, dass die durch letztere erregten elastis Drucke die thermischen gerade compensiren.

Versteht man unter $c_{hk}$ die *Elasticitätsconstanten* der stanz, so sind die Componenten $X_x, \dots X_y$ der elastis Drucke dargestellt durch die Ausdrücke

$$(26) \qquad - X_x = c_{11} x_x + c_{12} y_y + \dots + c_{16} x_y ,$$
$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

wobei die Beziehung $c_{hk} = c_{kh}$ gilt. Infolge hiervon best unter den gemachten Voraussetzungen die Beziehungen

$$(27) \qquad A_x = c_{11} x_x + c_{12} y_y + \dots + c_{16} x_y ,$$
$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

die, nach den $x_x, \dots x_y$ aufgelöst, ergeben

$$(28) \qquad x_x = s_{11} A_x + s_{12} B_y + \dots + s_{16} A_y ,$$
$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

unter $s_{hk}$ die *Elasticitätsmoduln* verstanden.

Mit Hülfe dieser Formeln lassen sich in dem Ausdruck für $\xi$ die Deformationsgrössen in dem betrachteten speci Falle durch die thermischen Drucke ersetzen. Wir schr das Resultat

$$(29) \qquad \xi' = - \tau (d_1 A_x + d_2 B_y + \dots + d_6 A_y) ,$$

wobei die $d_h$ neue Parameter bezeichnen, deren Zusammen mit den $p_i$ und den $s_{hk}$ leicht erkennbar ist. Wegen der au vorigen Seite erörterten Natur der Druckcomponenten $A_x, \dots$ sind $d_1, d_2, d_3, d_4/r, d_5/r, d_6/r$ orthogonale Tensorcompone

Ihre Bedeutung erhellt daraus, dass

$$(30) \qquad a_x = - \frac{\partial \xi'}{\partial A_x} = d_1 \tau , \dots \qquad a_y = - \frac{\partial \xi'}{\partial A_y} = d_6 \tau$$

die unter den gemachten Annahmen die Temperaturerhö begleitenden Deformationsgrössen darstellen. Das ihne gehörende Tensortripel ist somit dasjenige der einer peraturänderung Eins entsprechenden Hauptdilatationen.

Für die specifische Entropie gilt gleichzeitig nach (

$$(31) \qquad \eta = - \frac{\partial \xi'}{\partial \tau} = d_1 A_x + d_2 B_y + \dots + d_6 A_y .$$

Versteht man unter $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ wiederum die Richtungscosinus einer beliebigen Richtung $l$, so stellt

$$l_l = \tau (d_1 \alpha^2 + d_2 \beta^2 + \ldots + d_6 \alpha \beta) \tag{32}$$

die lineäre Dilatation in der Richtung $l$ dar.

Bei Auftragung der Strecke $\sqrt{\pm \tau / l_l} = \varrho$ auf der Richtung $l$ erhält man die Oberfläche, die gemäss (21) für das Tensortripel der Parameter $d_h$ charakteristisch ist, in einer anschaulichen physikalischen Deutung.

3. *Ein Scalar, bilinear in zweimal drei Vectorcomponenten:*

$$\left\{\begin{aligned} S = {} & U_1 (n_{11} V_1 + n_{12} V_2 + n_{13} V_3) \\ & + U_2 (n_{21} V_1 + n_{22} V_2 + n_{23} V_3) \\ & + U_3 (n_{31} V_1 + n_{32} V_2 + n_{33} V_3). \end{aligned}\right. \tag{33}$$

Hier ist die direct gegebene Form für $S$ noch nicht die von uns geforderte, denn die neun Producte von Vectorcomponenten $U_h . V_k$ sind keine orthogonalen Variabeln. Da aber

$$\left\{\begin{aligned} & U_1 V_1 = T_{11}, \quad U_2 V_2 = T_{22}, \quad U_3 V_3 = T_{33}, \\ & (U_2 V_3 + U_3 V_2)/r = T_{23}, \quad (U_3 V_1 + U_1 V_3)/r = T_{31}, \\ & \qquad (U_1 V_2 + U_2 V_1)/r = T_{12} \end{aligned}\right. \tag{34}$$

gleichviel, ob $U$ und $V$ einander identisch oder voneinander verschieden sind, orthogonale Tensorcomponenten,

$$\left\{\begin{aligned} & (U_2 V_3 - U_3 V_2)/r = W_1, \quad (U_3 V_1 - U_1 V_3)/r = W_2, \\ & \qquad (U_1 V_2 - U_2 V_1)/r = W_3 \end{aligned}\right. \tag{35}$$

(orthogonale) Vectorcomponenten darstellen, so kann man $S$ sogleich in zwei Teile von der gewünschten Natur zerlegen, indem man schreibt:

$$\left\{\begin{aligned} S = {} & [n_{11} T_{11} + n_{22} T_{22} + n_{33} T_{33} \\ & + ((n_{23} + n_{32}) T_{23} + (n_{31} + n_{13}) T_{31} + (n_{12} + n_{21}) T_{12})/r] \\ & + [(n_{23} - n_{32}) W_1 + (n_{31} - n_{13}) W_2 + (n_{12} - n_{21}) W_3]/r. \end{aligned}\right. \tag{36}$$

Hieraus folgt nach dem Satz von p. 248, dass

$$\left\{\begin{aligned} & \qquad n_{11} = t_{11}, \quad n_{22} = t_{22}, \quad n_{33} = t_{33}, \\ & (n_{23} + n_{32})/r = t_{23}, \quad (n_{31} + n_{13})/r = t_{31}, \quad (n_{12} + n_{21})/r = t_{12} \end{aligned}\right. \tag{37}$$

orthogonale Tensorcomponenten,

(38) $(n_{23} - n_{32})/r = v_1, \quad (n_{31} - n_{13})/r = v_2, \quad (n_{12} - n_{21})/r = v_3$

(orthogonale) Vectorcomponenten sind, und dass somit *die neun Parameter des Ansatzes* (33) *auf ein Tensortripel und auf einen Vector zurückführbar sind.* Besteht zwischen den Parametern $n_{hk}$ speciell die Beziehung

(39) $$n_{hk} = n_{kh},$$

so kommt der Vector in Wegfall. —

Es ist bekannt, dass Beziehungen von der Form (33) in der Krystallphysik ausserordentlich häufig sind; meist lässt sich dabei $S$ als die Arbeit deuten, die bei der Strömung einer imponderabeln Flüssigkeit in einem widerstehenden Mittel von einer treibenden Kraft geleistet wird. Die Componenten $J_1, J_2, J_3$ der Strömung $J$ ergeben sich dabei nach dem Schema

(40) $$J_1 = \frac{\partial S}{\partial U_1} = n_{11} V_1 + n_{12} V_2 + n_{13} V_3,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

als lineare Functionen der Componenten $V_1$, $V_2$, $V_3$ der treibenden Kraft $V$, die $n_{hk}$ erhalten die Bedeutung der *Leitfähigkeitsconstanten.* In diesem Falle ist die obige Zerlegung äquivalent mit der von Stokes[1]) vorgenommenen Behandlung der Wärmeleitungsgleichungen; das Tensortripel $t$ ist identisch mit dem Tripel der *Hauptleitfähigkeiten*, $v$ ist der von Stokes zur Charakterisirung des *rotatorischen Verhaltens* eines Krystalles eingeführte Vector, der im Falle $n_{hk} = n_{kh}$ verschwindet. —

In allen bekannten Fällen der hervorgehobenen Art sind die Vectoren $U$ und $V$ im Ansatz (33) — und demgemäss in den Formeln (40) — von *gleicher* Natur, entweder beide polar oder beide axial; sie verhalten sich somit auch bei einer Umkehrung des Coordinatensystems *gleich*, und die Parameter $n_{hk}$ bleiben bei diesem Vorgang ungeändert. Daraus folgt, dass auch die Tensorcomponenten $t_{hk}$ und die Vectorcomponenten $v$ bei Umkehrung aller Coordinatenrichtungen ihr Zeichen beibehalten; $v$ ist somit ein *axialer* Vector, $t$ ein *polares* Tensortripel von derselben Art, wie sie die Dilatationen und die Drucke im Falle der Elasticität liefern.

Existirten factisch Wechselwirkungen von der Form (33) bez. (40) zwischen einem polaren und einem axialen Vector

1) G. Stokes, Cambr. and Dublin Math. Journ. 6. p. 215. 1851.

wie z. B. zwischen constanten elektrischen und magnetischen Feldern oder Momenten, von denen die elektrischen bekanntlich polar, die magnetischen axial sind, so würde $v$ zu einem *polaren* Vector werden, und $t$ würde eines der oben erwähnten *axialen* Tensortripel darstellen, deren Componenten bei der Umkehrung aller Coordinatenrichtungen ihre Vorzeichen *ändern*. Dergleichen sind in solcher Einfachheit allerdings noch nicht aufgefunden. Indessen muss die Energie eines von einer Lichtbewegung durchsetzten natürlich-circularpolarisirenden Körpers nach Symmetrie ein Glied enthalten, das bilinear ist in den Componenten der elektrischen und der magnetischen Feldstärke — oder in irgendwelchen ihrer Differentialquotienten nach der Zeit, die mit ihnen gleiche Transformationseigenschaften besitzen. Die im allgemeinen neun Parameter dieser Function sind dann nach dem Obigen zurückführbar auf einen Vector und ein Tensortripel, deren Componenten bei Umkehrung aller Coordinatenrichtungen ihr Vorzeichen wechseln.

Die factische Existenz von Tensorsystemen dieser Art scheint noch nicht bemerkt worden zu sein; Hr. Curie[1]) hat indessen die Möglichkeit des Vorkommens zweiseitiger gerichteter Grössen von analogem Verhalten bereits vor längerer Zeit betont.

Er bezeichnet als symétrie du cylindre tordu diejenige eines gleichförmig gedrillten Cylinders, dessen Endquerschnitte um entgegengesetzt gleiche Winkel gegen den mittleren Querschnitt gedreht sind. Es ist klar, dass hiermit eine gerichtete Grösse charakterisirt ist, deren beide Seiten gleichwertig sind, und deren Componenten bei einer Umkehrung der sämtlichen Coordinatenrichtungen ihre Vorzeichen ändern, weil mit diesem Vorgang eine Umkehrung des positiven Drehungssinnes verbunden ist. *Hier tritt uns ein Tripel dieser neuen Grössen zweiter Ordnung in der Natur entgegen*; andere Fälle werden uns später beschäftigen.

Hr. Curie hat neuerdings für diese zweiseitigen Grössen den glücklichen Namen *Torsor* vorgeschlagen[2]), den man passend dann anwenden wird, wenn man die einseitigen, mit Drehungs-

1) P. Curie, Journ. de phys. (3) 3. p. 393. 1894.

2) Procès-verbaux sommaires du Congrès international de physique, Paris, 1900. p. 17.

sinn behafteten gerichteten Grössen erster Ordnung als *Rotoren* bezeichnet.

Es würden sich dann entsprechen

als Grössen erster Ordnung: *Vector*, *Rotor*,

als Grössen zweiter Ordnung: *Tensor*, *Torsor*.

Diese Bezeichnung betont je das die beiden Grössen erster bez. zweiter Ordnung *Unterscheidende*; will man das *Gemeinsame* hervorheben, was in den übereinstimmenden Transformationseigenschaften liegt, so wird man wohl besser die schon p. 247 vorgeschlagenen Namen wählen:

Grössen erster Ordnung: *polare und axiale Vectoren*,

Grössen zweiter Ordnung: *polare und axiale Tensoren*. —

Fasst man die Formeln (40) mit den Richtungscosinus

$$\alpha = V_1 / V, \quad \beta = V_2 / V, \quad \gamma = V_3 / V$$

des Vectors $V$ zusammen, so erhält man den Wert der Componente $J_l = J_1 \alpha + J_2 \beta + J_3 \gamma$ von $J$ nach der Richtung von $V$:

$$(41) \quad \begin{cases} J_l = V(n_{11} \alpha^2 + n_{22} \beta^2 + n_{33} \gamma^2 \\ \quad + (n_{23} + n_{32}) \beta \gamma + (n_{31} + n_{13}) \gamma \alpha + (n_{12} + n_{21}) \alpha \beta) \\ \quad = V(t_{11} \alpha^2 + t_{22} \beta^2 + t_{33} \gamma^2 + t_{23} r \beta \gamma + t_{31} r \gamma \alpha + t_{12} r \alpha \beta). \end{cases}$$

Trägt man je nach dem Vorzeichen von $V / J_l$ den Wert

$$\sqrt{\pm V / J_l} = \varrho$$

als Strecke von einem Punkt aus auf der Richtung von $V$ auf, so erfüllen ihre Endpunkte bei beliebig variirendem $V$ eine Oberfläche, deren Gleichung bei Einführung der Coordinaten $x = \varrho \alpha$, $y = \varrho \beta$, $z = \varrho \gamma$ des freien Endpunktes von $\varrho$ lautet:

$$(42) \quad \pm 1 = t_{11} x^2 + t_{22} y^2 + t_{33} z^2 + t_{23} r y z + t_{31} r z x + t_{12} r x y.$$

Das Verhältnis $J_l / V$ kann man als die *longitudinale Leitfähigkeit* des Mediums parallel der Richtung der treibenden Kraft $V$ bezeichnen; die nach (10) für das Tensortripel $t$ charakteristische Oberfläche gewinnt durch seine Einführung also eine sehr anschauliche Bedeutung.

4. *Ein Scalar, bilinear in drei Vector- und sechs Tensorcomponenten:*

$$(43) \quad \begin{cases} S = V_1 (e_{11} T_{11} + e_{12} T_{22} + e_{13} T_{33} + e_{14} T_{23} + e_{15} T_{31} + e_{16} T_{12}) \\ \quad + V_2 (e_{21} T_{11} + e_{22} T_{22} + e_{23} T_{33} + e_{24} T_{23} + e_{25} T_{31} + e_{26} T_{12}) \\ \quad + V_3 (e_{31} T_{11} + e_{32} T_{22} + e_{33} T_{33} + e_{34} T_{23} + e_{35} T_{31} + e_{36} T_{12}) \end{cases}$$

Auch hier hat der Ansatz nicht sogleich die Form, deren wir bedürfen. Um ihn passend umzugestalten, ist zunächst festzustellen, welche Transformationseigenschaften sich bei bilinearen Aggregaten aus Vector- und Tensorcomponenten finden.

Hierzu bemerke man zunächst, dass in Uebereinstimmung mit (7)

$$(44)\quad \begin{cases} H_{111} = U_1 V_1 W_1, \ldots, \\ H_{112} = (U_2 V_1 W_1 + U_1 V_2 W_1 + U_1 V_1 W_2)/s, \ldots \\ H_{123} = \big(U_1 (V_2 W_3 + V_3 W_2) + U_2 (V_3 W_1 + V_1 W_3) \\ \qquad + U_3 (V_1 W_2 + V_2 W_1)\big)/r s \end{cases}$$

orthogonale Componenten eines Trivectorsystems ergeben, gleichviel ob die drei Vectoren $U$, $V$, $W$ verschieden oder zu zwei oder zu drei untereinander gleich sind. Zieht man jetzt die Beziehungen (34) heran, so findet man, dass auch

$$(45)\quad \begin{cases} V_1 T_{11} = H_{111}, \quad V_2 T_{22} = H_{222}, \quad V_3 T_{33} = H_{333}, \\ (V_2 T_{11} + r V_1 T_{12})/s = H_{112}, \quad (V_3 T_{11} + r V_1 T_{31})/s = H_{113}, \\ (V_3 T_{22} + r V_2 T_{23})/s = H_{223}, \quad (V_1 T_{22} + r V_2 T_{12})/s = H_{221}, \\ (V_1 T_{33} + r V_3 T_{31})/s = H_{331}, \quad (V_2 T_{33} + r V_3 T_{23})/s = H_{332}, \\ (V_1 T_{23} + V_2 T_{31} + V_3 T_{12})/s = H_{123} \end{cases}$$

die orthogonalen Componenten eines Trivectorsystems darstellen. Ferner ist zu benutzen, dass nach den Formeln (34) u. (35)

$$(46)\quad \begin{cases} P_{11} = W_1 (U_3 V_2 - U_2 V_3), \ldots \\ P_{23} = W_2 (U_2 V_1 - U_1 V_2)/r + W_3 (U_1 V_3 - U_3 V_1)/r, \ldots \end{cases}$$

die orthogonalen Componenten eines Tensortripels ergeben. Identificirt man hier $U$ mit $W$ und setzt gemäss (34)

$$W_1^2 = T_{11}, \ldots, \quad r W_2 W_3 = T_{23}, \ldots$$

so gelangt man (bei Weglassung eines allen Ausdrücken gemeinsamen Factors) zu dem Resultat, dass auch

$$(47)\quad \begin{cases} (V_2 T_{31} - V_3 T_{12}) = P_{11}, \quad (V_3 T_{12} - V_1 T_{23}) = P_{22}, \\ V_1 T_{23} - V_2 T_{31} = P_{33} \\ \big((r V_1 T_{22} - V_2 T_{12}) - (r V_1 T_{33} - V_3 T_{31})\big)/r = P_{23}, \\ \big((r V_2 T_{33} - V_3 T_{23}) - (r V_2 T_{11} - V_1 T_{12})\big)/r = P_{31}, \\ \big((r V_3 T_{11} - V_1 T_{31}) - (r V_3 T_{22} - V_2 T_{23})\big)/r = P_{12} \end{cases}$$

orthogonale Componenten eines Tensortripels darstellen.

Endlich bemerke man, dass nach (35)

$$(48) \qquad U_1 = J_2 (V_1 W_2 - V_2 W_1) - J_3 (V_3 W_1 - V_1 W_3), \ldots$$

Vectorcomponenten sind; identificirt man hierin $J$ mi
benutzt die vorigen Beziehungen, so erkennt man, d

$$(49) \qquad \begin{cases} ((r V_1 T_{22} - V_2 T_{12}) + (r V_1 T_{33} - V_3 T_{31}))/r = U \\ ((r V_2 T_{33} - V_3 T_{23}) + (r V_2 T_{11} - V_1 T_{12}))/r = U \\ ((r V_3 T_{11} - V_1 T_{31}) + (r V_3 T_{22} - V_2 T_{23}))/r = U \end{cases}$$

Vectorcomponenten sind. Zwischen den Component
Art des Tensortripels besteht dabei die Beziehung

$$(50) \qquad P_{11} + P_{22} + P_{33} = 0.$$

Das Verhalten aller dieser Componenten bei ei
kehrung des Coordinatensystems folgt leicht aus den
und der $T_{hk}$; ein Trivectorsystem, dessen Component
ihre Vorzeichen wechseln, wird man nach p. 247 *pol*
das sie behält, *axial* nennen.

Unter Rücksicht auf die obigen Resultate kann
den Scalar (43) folgendermaassen zerlegen:

$$(51) \qquad \begin{cases} S = [s\,e_{11} H_{111} + s\,e_{22} H_{222} + s\,e_{33} H_{333} \\ \quad + (e_{32} + r\,e_{24}) H_{112} + (e_{31} + r\,e_{15}) H_{113} \\ \quad + (e_{13} + r\,e_{35}) H_{223} + (e_{12} + r\,e_{26}) H_{221} \\ \quad + (e_{21} + r\,e_{16}) H_{331} + (e_{23} + r\,e_{64}) H_{332} \\ \quad + (e_{14} + e_{25} + e_{36}) H_{123}]/s \\ \quad + \frac{1}{3}[(e_{25} - e_{36}) P_{11} + (e_{36} - e_{14}) P_{22} + (e_{14} - e_{25} \ldots \\ \quad + (e_{12} - e_{13} - \frac{1}{2} r (e_{26} - e_{35})) P_{23} \\ \quad + (e_{23} - e_{21} - \frac{1}{2} r (e_{34} - e_{16})) P_{31} \\ \quad + (e_{31} - e_{32} - \frac{1}{2} r (e_{15} - e_{24})) P_{12}] \\ \quad + \frac{1}{3}[(e_{12} + e_{13} - \frac{1}{2} r (e_{26} + e_{35})) U_1 \\ \quad + (e_{23} + e_{21} - \frac{1}{2} r (e_{34} + e_{16})) U_2 \\ \quad + (e_{31} + e_{32} - \frac{1}{2} r (e_{15} + e_{24})) U_3]. \end{cases}$$

*Hieraus folgt, d[illegible]*
*zurückführbar sind [illegible]*
*und auf einen einzel[illegible]*

Die orthogonalen Componenten dieser drei Systeme gerichteter Grössen stellen sich folgendermaassen dar:

$$(52)\quad\left\{\begin{array}{c} e_{11} = h_{111}, \quad e_{22} = h_{222}, \quad e_{33} = h_{333}, \\ (e_{21} + r\,e_{16})/s = h_{112}, \quad (e_{31} + r\,e_{15})/s = h_{113}, \quad (e_{32} + r\,e_{24})/s = h_{223}, \\ (e_{12} + r\,e_{26})/s = h_{221}, \quad (e_{13} + r\,e_{35})/s = h_{331}, \quad (e_{23} + r\,e_{34})/s = h_{332}, \\ (e_{14} + e_{25} + e_{36})/s = h_{123}; \\ \\ \frac{1}{3}(e_{25} - e_{36}) = t_{11}, \quad \frac{1}{3}(e_{36} - e_{14}) = t_{22}, \quad \frac{1}{3}(e_{14} - e_{25}) = t_{33}, \\ \frac{1}{3}\left(e_{12} - e_{13} - \frac{1}{2} r\,(e_{26} - e_{35})\right) = t_{23}, \quad \frac{1}{3}\left(e_{23} - e_{21} - \frac{1}{2} r\,(e_{34} - e_{16})\right) = t_{31}, \\ \frac{1}{3}\left(e_{31} - e_{32} - \frac{1}{2} r\,(e_{15} - e_{24})\right) = t_{12}; \\ \\ \frac{1}{3}\left(e_{12} + e_{13} - \frac{1}{2} r\,(e_{26} + e_{35})\right) = v_1, \quad \frac{1}{3}\left(e_{23} + e_{21} - \frac{1}{2} r\,(e_{34} + e_{16})\right) = v_2, \\ \frac{1}{3}\left(e_{31} + e_{32} - \frac{1}{2} r\,(e_{15} + e_{24})\right) = v_3. \end{array}\right.$$

Ihre Zahl beträgt neunzehn; sie ist also um Eins höher, als die Anzahl der durch sie dargestellten Parameter $e_{hk}$. Der Widerspruch findet darin seine Lösung, dass zwischen den Componenten erster Art des Tensortripels die mit (50) correspondirende Beziehung besteht

$$(53)\qquad t_{11} + t_{22} + t_{33} = 0;$$

deutet man also die Tensoren als Dilatationen, so ist die hier heranzuziehende von einer Volumenänderung nicht begleitet, denn $t_{11} + t_{22} + t_{33}$ wird hier gleich $x_x + y_y + z_z$. In Bezug auf die für das Tensortripel charakteristische Oberfläche zweiten Grades (10) drückt sich dies dahin aus, dass deren Gleichung auf ihre Hauptaxen bezogen, also in der Gestalt $t_1 x^2 + t_2 y^2 + t_3 z^2 = \pm 1$, der Beziehung $t_1 + t_2 + t_3 = 0$ unterworfen ist, die eine leicht angebbare geometrische Bedeutung besitzt.

Alle Componenten $h_{hik}$, $t_{hi}$, $v_h$ verhalten sich bei der Umkehrung des Coordinatensystems, wie die $e_{hk}$, deren Natur sich gemäss (43) aus derjenigen der $V_h$ und $T_{hk}$ ergiebt; sie kehren also entweder *alle* ihr Vorzeichen um oder aber behalten *alle* dasselbe bei. Demgemäss muss das Tensortripel polar sein, wenn der Vector und das Trivectorsystem axial sind, und umgekehrt. Auf diese Weise ist das zunächst frappirende Resultat erklärbar, dass zur Darstellung *derselben* physikalischen Eigenschaft eines Krystalles neben einseitigen auch zweiseitig gerichtete Grössen nötig sein können. —

17*

Gemäss dem allgemeinen Satz von p. 247 sind

$$(54)\qquad U_1 = \frac{\partial S}{\partial V_1} = e_{11}\,T_{11} + e_{12}\,T_{22} + \ldots + e_{16}\,T_{12},$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

(orthogonale) Componenten eines Vectors $U$,

$$(55)\qquad \begin{cases} P_{11} = \dfrac{\partial S}{\partial T_{11}} = e_{11}\,V_1 + e_{21}\,V_2 + e_{31}\,V_3, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ P_{12} = \dfrac{\partial S}{\partial T_{12}} = e_{16}\,V_1 + e_{26}\,V_2 + e_{36}\,V_3 \end{cases}$$

orthogonale Componenten eines Tensortripels $P_1$, $P_2$, $P_3$.

Die axiale oder polare Natur von $U$ und $P_1$, $P_2$, $P_3$ ist aus derjenigen von $T_{hk}$, $V_h$ und $e_{hk}$ leicht abzuleiten. —

Reducirt sich das Tensortripel $T_1$, $T_2$, $T_3$ auf einen einzigen Tensor $T$, so lauten seine Componenten (unter $\pm\alpha$, $\pm\beta$, $\pm\gamma$ die Richtungscosinus des ja zweiseitigen Tensors verstanden):

$$(56)\qquad \begin{cases} T_{11} = T\alpha^2, \quad T_{22} = T\beta^2, \quad T_{33} = T\gamma^2, \\ T_{23} = Tr\beta\gamma, \quad T_{31} = Tr\gamma\alpha, \quad T_{12} = Tr\alpha\beta. \end{cases}$$

Fasst man nun die Gleichungen (54) mit den Factoren $\alpha, \beta, \gamma$ zusammen und setzt die (longitudinale) Componente von $U$ nach einer der beiden entgegengesetzten Richtungen von $T$

$$U_1\,\alpha + U_2\,\beta + U_3\,\gamma = U_l,$$

so erhält man

$$(57)\qquad \begin{cases} U_l = T\,(e_{11}\,\alpha^3 + e_{22}\,\beta^3 + e_{33}\,\gamma^3 + (e_{21} + r\,e_{16})\,\alpha^2\beta \\ \qquad + (e_{31} + r\,e_{15})\,\alpha^2\gamma + \ldots + (e_{14} + e_{25} + e_{36})\,r\,\alpha\beta\gamma). \end{cases}$$

Trägt man $\sqrt[3]{\pm T/U_l} = \varrho$ als Strecke auf die bevorzugte Seite der Richtung von $T$ auf, so erfüllen deren Endpunkte bei beliebig variirendem $T$ eine Oberfläche, deren Gleichung bei Einführung der Coordinaten $x = \varrho\alpha$, $y = \varrho\beta$, $z = \varrho\gamma$ lautet:

$$\pm 1 = e_{11}\,x^3 + e_{22}\,y^3 + e_{33}\,z^3 + (e_{21} + r\,e_{16})\,x^2 y$$
$$+ (e_{31} + r\,e_{15})\,x^2 z + \ldots + (e_{14} + e_{24} + e_{36})\,r\,x\,y\,z,$$

also bei Rücksicht auf (52) auch

$$(58)\qquad \begin{cases} \pm 1 = h_{111}\,x^3 + h_{222}\,y^3 + h_{333}\,z^3 + h_{112}\,s\,x^2 y \\ \qquad + h_{113}\,s\,x^2 z + \ldots + h_{123}\,r\,s\,x\,y\,z. \end{cases}$$

Die für das Trivectorsystem des Mediums charakteristische Oberfläche hat hierdurch eine einfache physikalische Deutung erhalten.

Eine zweite kann man aus dem System (55) ableiten, indem man dem Vector $V$ die Richtungscosinus $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ beilegt und die betreffenden Formeln mit den Factoren $\alpha^2$, $\beta^2$, $\gamma^2$, $r\beta\gamma$, $r\gamma\alpha$, $r\alpha\beta$ zusammenfasst. Man erhält dann für die Componente erster Art des Tensortripels $P_1$, $P_2$, $P_3$ nach der Richtung von $V$, d. h. für

$$P_u = P_{11}\alpha^2 + P_{22}\beta^2 + P_{33}\gamma^2 + P_{23} r\beta\gamma + P_{31} r\gamma\alpha + P_{12} r\alpha\beta, \tag{59}$$

den mit (57) gleichgestalteten Ausdruck

$$\begin{cases} P_u = V(e_{11}\alpha^3 + \ldots + (e_{21} + r e_{16})\alpha^2\beta + \ldots \\ \qquad + (e_{14} + e_{25} + e_{36}) r\alpha\beta\gamma), \end{cases} \tag{60}$$

der sich wie jener weiter behandeln lässt.

Während nach dem Vorstehenden das für den Krystall charakteristische Trivectorsystem sich leicht und vollständig veranschaulichen lässt, ist Analoges in Bezug auf das an sich viel einfachere Tensortripel und in Bezug auf den Einzelvector anscheinend nicht möglich; man kann die nach (52) in ihren Componenten auftretenden Constanten nur auf ziemlich umständliche und künstliche Weise von den anderen sondern. —

Die im allgemeinen sehr complicirten Verhältnisse vereinfachen sich, wenn man der Betrachtung *specielle Krystallsysteme* unterwirft. Wir beschränken uns dabei auf den wichtigsten Fall, dass $V$ und $T$ beide *polar* sind.

Ist die $Z$-Coordinatenaxe eine dreizählige Symmetrieaxe (Symbol $A_z^{(3)}$), so nimmt das System der $e_{hk}$ folgende Gestalt an:

$$\begin{array}{cccccc} e_{11} & -e_{11} & 0 & e_{14} & e_{15} & -r e_{22} \\ -e_{22} & e_{22} & 0 & e_{15} & -e_{14} & -r e_{11} \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

Hieraus ergeben sich die folgenden Werte der Componenten

$$\left\{\begin{array}{l} h_{111} = e_{11}, \quad h_{222} = e_{22}, \quad h_{333} = e_{33}, \\ h_{112} = -s e_{22} \quad h_{221} = -s e_{11} \quad h_{331} = h_{332} = 0, \\ h_{113} = h_{223} = (e_{31} + r e_{15})/s, \quad h_{123} = 0; \\ t_{11} = t_{22} = -\frac{1}{3} s_{14}, \quad t_{33} = +\frac{2}{3} s_{14}, \quad t_{23} = t_{31} = t_{12} = 0; \\ v_1 = v_2 = 0, \quad v_3 = \frac{1}{2}(2 e_{31} - r e_{15}). \end{array}\right. \tag{61}$$

Das Trivectorsystem zeigt hier den der dreizähligen Axe entsprechenden Charakter, während das Tensortripel (wie der Vector) die Symmetrie eines Rotationskörpers angenommen hat.

Diese Werte umfassen andere specielle Fälle. Ist die $Z$-Axe vier- oder sechszählig (Symbole $A_z^4$ oder $A_z^6$), so verschwindet in dem System (61) noch $e_{11}$ und $e_{22}$, wodurch das Trivectorsystem gleichfalls die Symmetrie eines Rotationskörpers erhält.

Ist ausserdem die $YZ$-Ebene eine Symmetrieebene (Symbol $E_x$), so verschwindet $e_{14}$, und damit überhaupt das Tensortripel; *die Krystalle von der Symmetrie $A_z^4 E_x$ und $A_z^6 E_x$ sind also für die behandelten Vorgänge allein durch ein Trivectorsystem und einen einzelnen Vector charakterisirt.*

Ist mit der vier- oder sechszähligen $Z$-Axe noch eine zweizählige $X$-Axe (Symbol $A_x^2$) verbunden, so ist nur $e_{14}$ von Null verschieden; *Krystalle von der Symmetrie $A_z^4 A_x^2$ oder $A_z^6 A_x^2$ sind also für die behandelten Beziehungen vollständig durch ein ganz specielles Tensortripel charakterisirt.* —

Der Ansatz (43) findet seine wichtigste Anwendung in der Theorie der *mechanisch-elektrischen Wechselwirkungen* an acentrischen Krystallen (Piezoelektricität und elektrische Deformation), deren specifische freie Energie $\xi$ die Form besitzt[1])

$$(62)\quad \begin{cases} \xi = -\,[X(\varepsilon_{11}\,x_x + \varepsilon_{12}\,y_y + \varepsilon_{13}\,z_z + \varepsilon_{14}\,y_z + \varepsilon_{15}\,z_x + \varepsilon_{16}\,x_y) \\ \qquad +\; Y(\varepsilon_{21}\,x_x + \varepsilon_{22}\,y_y + \varepsilon_{23}\,z_z + \varepsilon_{24}\,y_z + \varepsilon_{25}\,z_x + \varepsilon_{26}\,x_y) \\ \qquad +\; Z(\varepsilon_{31}\,x_x + \varepsilon_{32}\,y_y + \varepsilon_{33}\,z_z + \varepsilon_{34}\,y_z + \varepsilon_{35}\,z_x + \varepsilon_{36}\,x_y)]. \end{cases}$$

Dabei bezeichnen die $x_x, \ldots, x_y$ die Deformationsgrössen, $X, Y, Z$ die Componenten der elektrischen Feldstärke. Vector und Tensortripel der Variabeln sind hier *polar*; das Trivectorsystem und der Einzelvector der Parameter sind gleichfalls *polar*, das Tensortripel der Parameter ist *axial* und liefert somit ein weiteres Beispiel für die p. 255 besprochene, bisher nicht bemerkte Gattung gerichteter Grössen. Die $\varepsilon_{hk}$ stellen Parameter (die piezoelektrischen Constanten) dar.

Da $x_x$, $y_y$, $z_z$, $y_z/r$, $z_x/r$, $x_y/r$ orthogonale Tensorcomponenten sind, so stehen die $\varepsilon_{hk}$, deren Indices nur die Ziffern 1, 2, 3 enthalten, direct an der Stelle der entsprechenden $e_{hk}$,

1) W. Voigt, Wied. Ann. 55. p. 704. 1895.

lagegen die $s_{hk}$ mit einem Index der Reihe 4, 5, 6 an Stelle ler entsprechenden $e_{hk}/r$.

Ueber eine geometrische Veranschaulichung der piezoelektrischen Eigenschaften eines Krystalles habe ich bereits in einer anderen Stelle berichtet.[1]) Dort ist gezeigt, dass lieselbe sich in sehr symmetrischer Art mit Hülfe dreier centrischer Oberflächen zweiten Grades ausführen lässt. Indessen sind diese Oberflächen nicht durch die Natur des Krystalles allein bestimmt, sondern hängen ausserdem noch von der Lage les gewählten Coordinatensystems ab. Die mit Vorstehendem geleistete Darstellung ist, obwohl unsymmetrisch, der früheren darin unbedingt bedeutend überlegen, dass Lage und Grösse der eingeführten geometrischen Elemente sich allein und vollständig durch die Substanz bestimmen, deren Verhalten veranschaulicht werden soll. —

Die durch Deformation erregten specifischen elektrischen Momente $a$, $b$, $c$ nach den Coordinatenaxen ergeben sich aus (62) nach den Formeln

$$(63) \quad \left\{ \begin{array}{l} a = -\frac{\partial \xi}{\partial X} = \varepsilon_{11} x_x + \varepsilon_{12} y_y + \ldots + \varepsilon_{16} x_y, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array} \right.$$

die im elektrischen Felde eintretenden Druckcomponenten nach den anderen

$$(64) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_x = -\frac{\partial \xi}{\partial x_x} = \varepsilon_{11} X + \varepsilon_{21} Y + \varepsilon_{31} Z, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ A_y = -\frac{\partial \xi}{\partial x_y} = \varepsilon_{16} X + \varepsilon_{26} Y + \varepsilon_{36} Z. \end{array} \right.$$

Der Fall der *mechanisch-magnetischen* Wechselwirkungen ird gleichfalls durch den Ansatz (62) umfasst, nur ist hier ır variable Vector nicht polar, sondern axial — ein Umand, der sich bei der Specialisirung des allgemeinen Ausuckes auf die einzelnen Krystallgruppen höchst wesentlich weist.

Die Vectorcomponente $U_l$, deren Wert in (57) angegeben ;, hat in unserem Fall die Bedeutung des Momentes $l$, das ırch eine einfache Dilatation $\delta$ hervorgerufen wird, nach

1) W. Voigt, Wied. Ann. **63**. p. 377. 1897.

deren Richtung; die durch (60) bestimmte Tensorcomponente $P_{\xi}$ stellt die Normalspannung $N_n$ in der Richtung der Kraftlinien des Feldes von der Stärke $K$ dar. Nach den Gleichungen (57) und (60) gilt hier

$$(65)\quad \begin{cases} \frac{l}{\delta} = \frac{N_n}{K} = \varepsilon_{11}\,\alpha^3 + \ldots + (\varepsilon_{21}' + 2\,\varepsilon_{16})\,\alpha^2\beta + \ldots \\ \qquad\qquad + 2\,(\varepsilon_{14} + \varepsilon_{25} + \varepsilon_{36})\,\alpha\,\beta\,\gamma\,. \end{cases}$$

Die für das Trivectorsystem des Krystalles charakteristische Oberfläche (57) ist hierdurch auf zwei verschiedene Weisen physikalisch gedeutet. —

Solange es sich um *isothermische* Vorgänge handelt, kann man in den Formeln (62) und (63) die Deformationsgrössen durch die ihnen entsprechenden elastischen Druckcomponenten $X_x, \ldots X_y$ nach den (später zu erörternden) Gleichungen

$$(66)\qquad -x_x = s_{11}\,X_x + s_{12}\,Y_y + \ldots + s_{16}\,X_y\,,$$
$$\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot$$

ausdrücken und erhält dann Beziehungen von der Form:

$$(67)\quad \begin{cases} \xi = +\,[X(\delta_{11}\,X_x + \ldots + \delta_{16}\,X_y) + Y(\delta_{21}\,X_x + \ldots + \delta_{26}\,X_y) \\ \qquad\qquad + Z(\delta_{31}\,X_x + \ldots + \delta_{36}\,X_y)] \end{cases}$$

und

$$(68)\qquad -a = \delta_{11}\,X_x + \delta_{12}\,Y_y + \ldots + \delta_{16}\,X_y\,,$$
$$\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot$$

worin die $\delta_{hk}$ neue Parameter (die piezoelektrischen Moduln) bezeichnen. Hier ergeben sich dann auch die Anteile $a_x, \ldots a_y$ an den Deformationsgrössen, die auf den Feldwirkungen beruhen, nach (66) gemäss den Formeln:

$$(69)\qquad a_x = \delta_{11}\,X + \delta_{21}\,Y + \delta_{31}\,Z,$$
$$\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot$$

Da $X_x$, $Y_y$, $Z_z$, $r\,Y_z$, $r\,Z_x$, $r\,X_y$ orthogonale Tensorcomponenten sind, so stehen jetzt die $\delta_{hk}$ für $h$ und $k$ gleich 1, 2, 3 an der Stelle der entsprechenden $e_{hk}$, die mit $h$ oder $k$ gleich 4, 5, 6 an Stelle der bezüglichen $r\,e_{hk}$.

*Diese neue Form der Darstellung führt natürlich auf andere charakteristische Richtungsgrössen erster bis dritter Ordnung.* Die dem betreffenden Trivectorsystem zugehörige Oberfläche vom Typus (58) gewinnt hier eine noch anschaulichere Bedeutung, als bei der früheren Darstellung, insofern die durch (57) definirte Function $U_l$ hier unmittelbar das longitudinale

loment $l$ in einem nur durch einen normalen Zug $\Pi$ auf die Endquerschnitte gleichförmig gedehnten Cylinder angiebt, dessen Axe die Richtungscosinus $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ besitzt. Dies ist aber eine ganz direct beobachtbare Grösse.

Die Formel (60) bestimmt den auf der Feldstärke $K$ beruhenden Anteil $l_t$ der longitudinalen Dilatation. Dabei gilt

$$(70)\quad \begin{cases} \frac{l}{\Pi} = \frac{l_t}{K} = \delta_{11}\alpha^3 + \ldots + (\delta_{21} + \delta_{16})\alpha^2\beta + \ldots \\ \qquad + (\delta_{14} + \delta_{25} + \delta_{36})\alpha\beta\gamma. \end{cases}$$

5. *Ein Scalar, bilinear in zweimal sechs Tensorcomponenten:*

$$(71)\quad \begin{cases} S = P_{11}(a_{11}T_{11} + a_{12}T_{22} + \ldots + a_{16}T_{12}) \\ \quad + P_{22}(a_{21}T_{11} + a_{22}T_{22} + \ldots + a_{26}T_{12}) \\ \quad \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\ \quad + P_{12}(a_{61}T_{11} + a_{62}T_{22} + \ldots + a_{66}T_{12}). \end{cases}$$

Zur Behandlung dieses complicirten Ausdruckes empfiehlt es sich, von vornherein eine Zerlegung derart vorzunehmen, dass man die speciellen Fälle

$$a_{hh} \gtreqless 0, \qquad a_{hk} = a_{kh}$$

und

$$a_{hh} = 0, \qquad a_{hk} = -a_{kh}$$

betrachtet; die Superposition der beiden Resultate liefert dann das Allgemeinste.

a) *Im ersten Falle* kommen in den Formeln nur die symmetrischen Combinationen der zwei Arten von Tensorcomponenten zu je zwei vor, z. B. $P_{mn}T_{mn}$ und $P_{hi}T_{mn} + P_{mn}T_{hi}$. Wir führen demgemäss die leicht verständlichen Abkürzungen

$$(72)\quad \begin{cases} P_{11}T_{11} = A_{11}, \ldots \quad P_{23}T_{23} = A_{44}, \ldots \\ P_{22}T_{33} + T_{22}P_{33} = A_{23}, \ldots \quad P_{31}T_{12} + T_{31}P_{12} = A_{56}, \ldots \\ P_{11}T_{23} + T_{11}P_{23} = A_{14}, \ldots \quad P_{11}T_{31} + T_{11}P_{31} = A_{15}, \ldots \\ P_{11}T_{12} + T_{11}P_{12} = A_{16}, \ldots \end{cases}$$

ein, die auf die Stellung der einzelnen Producte in den Reihen und Colonnen des Ansatzes (71) Bezug nehmen, und erhalten so:

$$(73)\quad \begin{cases} S = a_{11}A_{11} + a_{12}A_{12} + \ldots + a_{16}A_{16} \\ \qquad + a_{22}A_{22} + \ldots + a_{26}A_{26} \\ \qquad + \ldots \end{cases}$$

Um hier die Zerlegung in Teile vorzunehmen, die in orthogonalen Variabeln linear sind, geht man passend zunächst wieder von den allgemeinsten Ausdrücken aus, die sich wie die Componenten eines Bitensorsystems verhalten, nämlich von

$$(74)\quad \begin{cases} L_{1111} = U_1 V_1 W_1 J_1, \ldots \\ L_{1112} = \frac{1}{2}(U_2 V_1 W_1 J_1 + U_1 V_2 W_1 J_1 + U_1 V_1 W_2 J_1 \\ \qquad\qquad + U_1 V_1 W_1 J_2), \ldots \\ L_{2233} = (U_2 V_2 W_3 J_3 + \ldots)/rs, \ldots \\ L_{1123} = (U_1 V_1 W_2 J_3 + \ldots)/2s, \end{cases}$$

und reducirt sie durch Identificirung von $U$ mit $W$ und $V$ mit $J$ auf

$$(75)\quad \begin{cases} L_{1111} = U_1^2 V_1^2, \ldots \\ L_{1112} = U_1^2 V_1 V_2 + U_1 U_2 V_1^2, \ldots \\ L_{2233} = (U_2^2 V_3^2 + U_3^2 V_2^2 + 4 U_2 U_3 V_2 V_3)/rs, \ldots \\ L_{1123} = (U_1^2 V_2 V_3 + U_2 U_3 V_1^2 + 2 U_1 U_2 V_1 V_3 \\ \qquad\qquad + 2 U_1 U_3 V_1 V_2)/s, \ldots \end{cases}$$

Indem man nun $U_1^2$, $V_1^2$ mit $T_{11}$, $P_{11}$ etc. und $r U_2 U_3$, $r V_2 V_3$ mit $T_{23}$, $P_{23}$ vertauscht und die Bezeichnungen (72) benutzt, erkennt man leicht, dass

$$(76)\quad \begin{cases} A_{11} = L_{1111}, \quad A_{22} = L_{2222}, \quad A_{33} = L_{3333}, \\ A_{15}/r = L_{1113}, \quad A_{16}/r = L_{1112}, \quad A_{26}/r = L_{2221}, \\ A_{24}/r = L_{2223}, \quad A_{34}/r = L_{3332}, \quad A_{35}/r = L_{3331}, \\ (A_{23} + 2 A_{44})/rs = L_{2233}, \quad (A_{31} + 2 A_{55})/rs = L_{3311}, \\ (A_{12} + 2 A_{66})/rs = L_{1122}, \quad (r A_{56} + A_{14})/rs = L_{1123}, \\ (r A_{64} + A_{25})/rs = L_{2231}, \quad (r A_{45} + A_{36})/rs = L_{3312} \end{cases}$$

die 15 orthogonalen Componenten eines Bitensorsystems darstellen.

Da mit Vorstehendem 15 Combinationen der im ganzen 21 $A_{hk}$ ausgedrückt sind, so bleiben noch sechs von ihnen unabhängige verfügbar; es ist klar, dass dieselben nur auf ein Tensortripel führen können. Componenten eines solchen liefern nach (34) und (35) Ausdrücke von der Form

$$(77)\quad \begin{cases} Q_{11} = (U_2 V_3 - U_3 V_2)(W_2 J_3 - W_3 J_2), \ldots \\ Q_{23} = ((U_3 V_1 - U_1 V_3)(W_1 J_2 - W_2 J_1) \\ \qquad + (U_1 V_2 - U_2 V_1)(W_3 J_1 - W_1 J_3))/2, \ldots \end{cases}$$

oder bei Identificirung von $U$ und $W$, $V$ und $J$

$$(78)\quad \begin{cases} Q_{11} = (U_2 V_3 - U_3 V_2)^2, \ldots \\ Q_{23} = r(U_3 V_1 - U_1 V_3)(U_1 V_2 - U_2 V_1), \ldots \end{cases}$$

Dies liefert bei Benutzung der $P_{hk}$ und $T_{hk}$ von oben und bei Berücksichtigung der Abkürzungen aus (72), dass

$$(79)\quad \begin{cases} A_{23} - A_{44} = Q_{11}, \quad A_{31} - A_{55} = Q_{23}, \quad A_{22} - A_{66} = Q_{33}, \\ (A_{56} - r A_{14})/r = Q_{23}, \quad (A_{64} - r A_{25})/r = Q_{31}, \\ (A_{45} - r A_{36})/r = Q_{12} \end{cases}$$

die orthogonalen Componenten eines Tensortripels sind.

Hiernach kann man die durch (71) bez. (73) definirte Function $S$ in folgender Weise zerlegen:

$$(80)\quad \begin{cases} S = [a_{11} L_{1111} + a_{22} L_{2222} + a_{33} L_{3333} \\ + (a_{15} L_{1113} + a_{16} L_{1112} + a_{26} L_{2221} + \ldots + a_{35} L_{3331}) r \\ + ((a_{23} + a_{44}) L_{2233} + (a_{31} + a_{55}) L_{3311} + (a_{12} + a_{66}) L_{1122} \\ + (a_{14} + r a_{56}) L_{1123} + (a_{25} + r a_{64}) L_{2231} + (a_{36} + r a_{45}) L_{3312}) r/s] \\ + \frac{1}{3}[(2 a_{23} - a_{44}) Q_{11} + (2 a_{31} - a_{55}) Q_{22} + (2 a_{12} - a_{66}) Q_{33} \\ + \quad (r a_{56} - 2 a_{14}) Q_{23} + (r a_{64} - 2 a_{25}) Q_{31} + (r a_{46} - 2 a_{36}) Q_{12}]. \end{cases}$$

Dies zeigt, *dass die 21 Parameter des Ansatzes (71) bez. (73) bei Annahme der Beziehungen $a_{hk} = a_{kh}$ zurückführbar sind auf ein Bitensorsystem und auf ein gewöhnliches Tensortripel.* Das Verhalten der beiderseitigen Componenten bei Umkehrung des Coordinatensystems hängt in leicht ersichtlicher Weise von demjenigen der $T_{hk}$ und $P_{mn}$ ab.

Die Ausdrücke für diese Componenten lauten folgendermaassen:

$$(81)\quad \begin{cases} a_{11} = l_{1111}, \ldots, \quad r a_{15} = l_{1113}, \ldots, \quad r a_{16} = l_{1112}, \ldots \\ (a_{23} + a_{44}) r/s = l_{2233}, \ldots, \quad (a_{14} + r a_{56}) r/s = l_{1123}, \ldots \\ \frac{1}{3}(2 a_{23} - a_{44}) = q_{11}, \ldots, \quad \frac{1}{3}(r a_{56} - 2 a_{14}) = q_{23}, \ldots \end{cases}$$

Die Differentialquotienten von $S$ nach den $P_{hk}$ oder den $T_{hk}$ sind nach dem ersten Satz auf p. 248 orthogonale Tensorcomponenten; wir setzen z. B.

$$(82)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial S}{\partial P_{11}} = a_{11}\, T_{11} + a_{12}\, T_{22} + \ldots + a_{16}\, T_{12} = R_{11}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \dfrac{\partial S}{\partial P_{12}} = a_{61}\, T_{11} + a_{62}\, T_{22} + \ldots + a_{66}\, T_{12} = R_{12}. \end{cases}$$

Reducirt sich das Tensortripel $T_1$, $T_2$, $T_3$ auf einen einzigen Tensor $T$ mit den Richtungscosinus $\pm\alpha$, $\pm\beta$, $\pm\gamma$, so ist $T_{11} = T\alpha^2, \ldots T_{12} = T r \alpha\beta$. Fasst man dann die Formeln (82) mit den Factoren $\alpha^2$, $\beta^2$, $\gamma^2$, $r\beta\gamma$, $r\gamma\alpha$, $r\alpha\beta$ zusammen, so erhält man die Componente erster Art $R_{ll}$ des Tensortripels $R_1$, $R_2$, $R_3$ nach der Richtung von $T$, gegeben durch

$$(83)\quad \begin{cases} R_{ll} = T(a_{11}\alpha^4 + \ldots + 2 a_{16} r \alpha^3 \beta + 2 a_{15} r \alpha^3 \gamma + \ldots \\ \quad + 2(a_{23} + a_{44}) \beta^2 \gamma^2 + \ldots + 2(r a_{14} + 2 a_{56}) \alpha^2 \beta\gamma + \ldots). \end{cases}$$

Trägt man $\sqrt[4]{\pm T/P_{ll}} = \varrho$ als Strecke auf den beiden Seiten von $T$ auf, so erfüllen die Endpunkte von $\varrho$ bei beliebig variirendem $T$ eine Oberfläche, deren Gleichung bei Einführung der Coordinaten $\varrho\alpha = x$, $\varrho\beta = y$, $\varrho\gamma = z$ lautet:

$$\pm 1 = a_{11} x^4 + \ldots + 2 a_{16} r x^3 y + 2 a_{15} r x^3 z + \ldots$$
$$+ 2(a_{23} + a_{44}) y^2 z^2 + \ldots + 2(r a_{14} + 2 a_{56}) x^2 y z + \ldots,$$

oder unter Rücksicht auf (81) auch:

$$(84)\quad \begin{cases} \pm 1 = l_{1111} x^4 + \ldots + l_{1112}\, 2 x^3 y + l_{1113}\, 2 x^3 z + \ldots \\ \quad + l_{2333}\, r s y^2 z^2 + \ldots + l_{1123}\, 2 s x^2 y z + \ldots \end{cases}$$

Die für das Bitensorsystem der $l$ charakteristische Oberfläche ist also durch die Componente $R_{ll}$ physikalisch gedeutet. Eine analoge Interpretation der für das Tensortripel $t_1$, $t_2$, $t_3$ charakteristischen Fläche scheint auf einfache Weise nicht möglich zu sein.

Alle vorstehenden Formeln vereinfachen sich erheblich, wenn man sie auf bestimmte Krystallgruppen von höherer Symmetrie anwendet; jedoch kommt der oben besprochene Fall, dass eines der beiden für die Substanz charakteristischen Gebilde verschwindet, nicht vor.

Ein wichtiger specieller Fall ist der, dass die beiden Tensortripel $P_1$, $P_2$, $P_3$ und $T_1$, $T_2$, $T_3$ des Ansatzes (71) *identisch* sind; dann haben die Differentialquotienten $\partial S/\partial P_{hk}$ die in (82) angegebenen Werte nur dann, wenn man in (71) $S$ mit $2S$ vertauscht. —

Der Ansatz (71) findet unter der Annahme, dass $a_{hk} = a_{kh}$ und $P_{hk} = T_{hk}$ ist, seine wichtigste Anwendung im Gebiete der *Krystallelasticität*, wo der Ausdruck für die (freie) Energie $\xi$ der Volumeneinheit bekanntlich lautet

$$(85)\quad \left\{\begin{aligned} 2\,\xi = c_{11}\,x_x^2 &+ 2\,c_{12}\,x_x y_y + 2\,c_{13}\,x_x z_z + \ldots + 2\,c_{16}\,x_x x_y \\ &+ c_{22}\,y_y^2 + 2\,c_{23}\,y_y z_z + \ldots + 2\,c_{26}\,y_y x_y \\ &\qquad\quad + \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;. \end{aligned}\right.$$

und $x_x, \ldots, x_y$ die Deformationsgrössen, die $c_{hk}$ (wie p. 252) die Elasticitätsconstanten bezeichnen. Da die $x_x$, $y_y$, $z_z$, $y_z/r$, $z_x/r$, $x_y/r$ die orthogonalen Componenten des Dilatationstripels sind, so stehen in (85) die $c_{hk}$ mit zwei Indices der Reihe 1, 2, 3 an Stelle der entsprechenden $a_{kk}$, solche mit einem Index der Reihe 1, 2, 3, und einem der Reihe 4, 5, 6 an Stelle der zugehörigen $a_{hk}/r$, solche schliesslich mit zwei Indices der Reihe 4, 5, 6 an Stelle der betreffenden $a_{hk}/2$.

Das Schema (81) nimmt demgemäss die Gestalt an:

$$(86)\quad \left\{\begin{aligned} &c_{11} = l_{1111}, \ldots \qquad 2\,c_{15} = l_{1113}, \ldots \qquad 2\,c_{16} = l_{1112}, \ldots \\ &(c_{22} + 2\,c_{44})\,r/s = l_{2233}, \ldots \quad (c_{14} + 2\,c_{46})\,2/s = l_{1123}, \ldots \\ &\tfrac{2}{3}\,(c_{23} - c_{44}) = q_{11}, \ldots \qquad \tfrac{2}{3}\,r\,(c_{56} - c_{14}) = q_{23}, \ldots \end{aligned}\right.$$

Es ist bekannt, dass die Elasticitätsconstanten von Krystallen, deren kleinste Teile Kräfte aufeinander ausüben, die nur unmerklich mit der Richtung variiren, die Beziehungen

$$\begin{aligned} c_{23} &= c_{44}, \quad & c_{31} &= c_{55}, \quad & c_{12} &= c_{66}, \\ c_{14} &= c_{56}, \quad & c_{25} &= c_{64}, \quad & c_{36} &= c_{45} \end{aligned}$$

erfüllen. Zieht man die Werte der Tensorcomponenten $q_{hk}$ aus (86) heran, so erkennt man das merkwürdige Resultat[1]), dass *Krystalle der genannten Art in ihrem elastischen Verhalten vollständig durch das Bitensorsystem allein charakterisirt werden. Das im allgemeinen noch hinzutretende Tensortripel hängt also ganz wesentlich von der „Polarität“ der kleinsten Teilchen des Krystalles ab.* —

---

1) Vgl. hierzu W. J. M. Rankine, Phil. Trans. **146.** p. 261. 1856; S. Venant, Liouv. Journ. (2) **8.** p. 257. 1863.

Die elastischen Druckcomponenten folgen aus (85) nach dem Schema (82) zu

$$(87)\qquad -X_x = \frac{\partial\,\xi}{\partial\,x_x} = c_{11}\,x_x + c_{12}\,y_y + \ldots + c_{16}\,x_y\,,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Reducirt sich das Dilatationstripel auf eine einfache Dilatation $p$ mit den Richtungscosinus $\pm\alpha$, $\pm\beta$, $\pm\gamma$, so lassen sich die an das System (82) angeknüpften Bemerkungen anwenden und man erhält für die normale Druckcomponente $P_p$ in der Richtung von $p$ nach (83) den Wert

$$(88)\quad \begin{cases} -P_p = p(c_{11}\,\alpha^4 + \ldots + 4\,c_{16}\,\alpha^3\beta + 4\,c_{15}\,\alpha^3\gamma + \ldots \\ \qquad + 2(c_{23} + 2\,c_{44})\,\beta^2\gamma^2 + \ldots + 4\,(c_{14} + 2\,c_{56})\,\alpha^2\beta\gamma + \ldots), \end{cases}$$

womit eine Deutung des für den Krystall charakteristischen Bitensorsystems an die Hand gegeben ist. —

In mancher Hinsicht wichtiger noch, als der Ausdruck (85) für die (freie) Energie, ist der bei isothermischen Vorgängen mit ihm gleichwertige, in dem die *Druckcomponenten* als Variable auftreten, nämlich

$$(89)\quad \begin{cases} 2\,\xi = s_{11}\,X_x^2 + 2\,s_{12}\,X_x\,Y_y + 2\,s_{13}\,X_x\,Z_z + \ldots + 2\,s_{16}\,X_x\,X_y \\ \qquad + \quad s_{22}\,Y_y^2 + 2\,s_{23}\,Y_y\,Z_z + \ldots + 2\,s_{26}\,Y_y\,X_y \\ \qquad\qquad + \ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Seine Parameter $s_{hk}$ heissen (wie p. 252) die Elasticitätsmoduln der Substanz. Da $X_x$, $Y_y$, $Z_z$, $r\,Y_z$, $r\,Z_x$, $r\,X_y$ die orthogonalen Componenten des Druck- oder Spannungstripels sind, so entsprechen sich, falls $h$ und $k$ gleich 1, 2, 3, und $m$ und $n$ gleich 4, 5, 6 sind,

$$s_{hk} \text{ und } a_{hk}, \qquad s_{hm} \text{ und } r\,a_{km}, \qquad s_{mn} \text{ und } 2\,a_{mn}.$$

Demgemäss lautet das Schema (81) nunmehr folgendermaassen

$$(90)\quad \begin{cases} s_{11} = l'_{1111}, \ldots \quad s_{15} = l'_{1113}, \ldots \quad s_{16} = l'_{1112}, \ldots \\ (2\,s_{23} + s_{44})/r\,s = l'_{2223}, \ldots \quad (s_{14} + s_{56})/s = l'_{1123}, \ldots \\ \frac{1}{3}(4\,s_{23} - s_{44}) = q'_{11}, \ldots \quad \frac{1}{3}(s_{56} - 2\,s_{14})/r = q'_{23}, \ldots \end{cases}$$

Für die Deformationsgrössen gelten hier die Gleichungen

$$(91)\qquad -x_x = \frac{\partial\,\xi}{\partial\,X_x} = s_{11}\,X_x + s_{12}\,Y_y + \ldots + s_{16}\,X_y\,,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

educirt sich das Drucktripel auf einen einzigen Normaldruck $L_l$ iit den Richtungscosinus $\pm\alpha$, $\pm\beta$, $\pm\gamma$, so gewinnen die Jeberlegungen von p. 268 Anwendung, und wir erhalten für lie lineare Dilatation $l$ in der Richtung von $L_l$ den Ausdruck

$$(92)\left\{\begin{aligned} -l = L_l\big(s_{11}\alpha^4 + \ldots + 2\,s_{16}\,\alpha^3\beta + 2\,s_{15}\,\alpha^3\gamma + \ldots \\ + (2\,s_{23} + s_{44})\beta^2\gamma^2 + \ldots + 2(s_{14} + s_{56})\alpha^2\beta\gamma + \ldots\big).\end{aligned}\right.$$

Der hieraus für $-l/L_l$ resultirende Wert ist *der Modul $s_l$ der longitudinalen Dilatation bei einseitigem Zug;* diese Grösse steht hiernach im allerengsten Zusammenhang mit dem für die allgemeinen Elasticitätsmoduln $s_{hk}$ charakteristischen Bitensorsystem.

Wenn also mitunter aus dem praktischen Grund der leichten Bestimmbarkeit des Moduls $s_l$ *sein* Verlauf mit der Richtung zur Charakterisirung der Elasticitätsverhältnisse eines Krystalles benutzt wird, so lässt sich ein solches Verfahren nach dem Vorstehenden auch mit theoretischen Gründen stützen. Es ist aber nicht zu vergessen, dass das Bitensorsystem, bez. der Modul $s_l$, *allein* zur erschöpfenden Darstellung der elastischen Verhältnisse eines Krystalles nicht ausreicht, dass man vielmehr noch ein Tensortripel, bez. einen Modul mit sechs Parametern heranzuziehen hat. Bezüglich des letzteren weichen lie theoretischen und die praktischen Anforderungen einigermaassen voneinander ab; der von der Theorie empfohlene, iit den durch (90) bestimmten Componenten $q'_{hk}$, hat keine infache *physikalische* Bedeutung, die von mir an einem aneren Orte angegebenen[1]) relativ leicht beobachtbaren Grössen nd *theoretisch* complicirter.

b) Für die Behandlung *des zweiten Falles* ($a_{hh} = 0$, $_{hk} = -a_{kh}$) wollen wir eine neue Bezeichnung der Parameter nführen und den Ansatz (71) schreiben:

$$3)\left\{\begin{aligned} S = P_{11}(\quad & - b_{21}\,T_{22} + b_{13}\,T_{33} + \ldots + b_{16}\,T_{12}) \\ + P_{22}(+ b_{21}\,T_{11} \quad & - b_{32}\,T_{33} + \ldots + b_{26}\,T_{12}) \\ + \ldots & \ldots \\ + P_{12}(- b_{16}\,T_{11} - b_{26}\,T_{22} & - b_{36}\,T_{33} - \ldots \quad ),\end{aligned}\right.$$

1) W. Voigt, Wied. Ann. 63. p. 381. 1897.

oder anders angeordnet

$$(94)\quad \begin{cases} S = b_{32}(P_{33}T_{22} - T_{33}P_{22}) + \ldots + b_{14}(P_{11}T_{23} - T_{11}P_{23}) + \ldots \\ \quad + b_{15}(P_{11}T_{31} - T_{11}P_{31}) + \ldots + b_{16}(P_{11}T_{12} - T_{11}P_{12}) + \ldots \\ \quad + b_{56}(P_{31}T_{12} - T_{31}P_{12}) + \ldots, \end{cases}$$

wobei jedes einzelne Glied zwei weitere, daraus durch cyklische Vertauschung der Indices zu gewinnende repräsentirt. Den letzteren Ausdruck kürzen wir passend noch ab in

$$(95)\quad \begin{cases} S = b_{32}B_{32} + \ldots + b_{14}B_{14} + \ldots + b_{15}B_{15} + \ldots \\ \qquad + b_{16}B_{16} + \ldots + b_{56}B_{56} + \ldots, \end{cases}$$

wobei die Bezeichnungen $B_{hk}$ an die Stellung der einzelnen Glieder in dem Schema (93) anknüpfen und durch Vergleichung von (95) mit (94) ohne weiteres verständlich werden.

Um diesen Ausdruck in Gruppen mit orthogonalen variabeln Factoren zu zerlegen, geht man passend von den Formeln (44) für die Componenten eines Trivectorsystems aus, ersetzt darin $W_1$ durch $W_2J_3 - W_3J_2$ etc. und identificirt schliesslich $U$ mit $W$, $V$ mit $J$. Dann gelangt man zu den Beziehungen

$$(96)\quad \begin{cases} H_{111} = U_1U_2V_1V_3 - U_1U_3V_1V_2, \ldots \\ H_{112} = [(U_2^2V_1V_3 - U_1U_3V_2^2) + (U_1U_2V_2V_3 - U_2U_3V_1V_2) \\ \qquad + (U_1U_3V_1^2 - U_1^2V_1V_3)]s, \ldots \\ H_{123} = [(U_1^2V_2^2 - U_2^2V_1^2) + (U_2^2V_3^2 - U_3^2V_2^2) \\ \qquad + (U_3^2V_1^2 - U_1^2V_3^2)]/rs, \end{cases}$$

welche bei Einführung von $U_1^2 = T_{11}, \ldots V_1^2 = P_{11}, \ldots$ und bei Rücksicht auf die Abkürzungen $B_{hk}$ sogleich ergeben, dass

$$(97)\quad \begin{cases} B_{56} = H_{111}, \quad B_{64} = H_{222}, \quad B_{45} = H_{333}, \\ (rB_{15} - rB_{25} - B_{64})/s = H_{112}, \quad (rB_{36} - rB_{16} - B_{45})/s = H_{113}, \\ (rB_{26} - rB_{36} - B_{45})/s = H_{223}, \quad (rB_{14} - rB_{24} - B_{56})/s = H_{221}, \\ (rB_{34} - rB_{14} - B_{56})/s = H_{331}, \quad (rB_{25} - rB_{35} - B_{64})/s = H_{332}, \\ (B_{32} + B_{13} + B_{21})r/s = H_{123} \end{cases}$$

die orthogonalen Componenten eines Trivectorsystems darstellen.[1])

---

1) Die folgenden Formeln enthalten in dem ersten Abdruck mehrere fehlerhafte Indices, die oben berichtigt sind.

Weiter hat man zu benutzen, dass, weil die Quadrate der resultirenden Vectoren Scalaren sind,

$$(98)\qquad \begin{cases} R_{11} = U_1^2 V^2 - V_1^2 U^2, \dots \\ R_{23} = r(U_2 V_3 V^2 - V_2 V_3 U^2), \dots \end{cases}$$

orthogonale Tensorcomponenten darstellen. Verfährt man mit diesen Ausdrücken wie mit (96), so erkennt man leicht, dass auch

$$(99)\qquad \begin{cases} B_{21} - B_{13} = R_{11}, \quad B_{32} - B_{21} = R_{22}, \quad B_{13} - B_{32} = R_{33}, \\ B_{14} + B_{24} + B_{34} = R_{23}, \quad B_{25} + B_{35} + B_{15} = R_{31}, \\ B_{36} + B_{16} + B_{26} = R_{12} \end{cases}$$

die orthogonalen Componenten eines Tensortripels ergeben, welches wiederum die specielle Eigenschaft hat, dass gilt:

$$(100)\qquad R_{11} + R_{22} + R_{33} = 0.$$

Hiernach gestattet der Ansatz (93) bez. (95) die folgende Zerlegung:

$$(101)\qquad \begin{cases} S = [(r\,b_{56} - b_{24} + b_{34})\,s\,H_{111} + (r\,b_{64} - b_{35} + b_{15})\,s\,H_{222} \\ \qquad\qquad + (r\,b_{45} - b_{16} + b_{26})\,s\,H_{333}, \\ \quad + ((2\,b_{15} - b_{25} - b_{35})\,H_{112} - (2\,b_{16} - b_{26} - b_{36})\,H_{113} \\ \quad + (2\,b_{26} - b_{36} - b_{16})\,H_{223} - (2\,b_{24} - b_{34} - b_{14})\,H_{221} \\ \quad + (2\,b_{34} - b_{14} - b_{24})\,H_{331} - (2\,b_{35} - b_{15} - b_{25})\,H_{332}) \\ \qquad\qquad + (b_{32} + b_{13} + b_{21})\,H_{123}]/r\,s, \\ \quad + \tfrac{1}{3}[(b_{21} - b_{13})\,R_{11} + (b_{32} - b_{21})\,R_{22} + (b_{13} - b_{32})\,R_{33} \\ \quad + (b_{14} + b_{24} + b_{34})\,R_{23} + (b_{25} + b_{35} + b_{15})\,R_{31} \\ \qquad\qquad + (b_{36} + b_{16} + b_{26})\,R_{12}]. \end{cases}$$

*Dies zeigt, dass die 15 Parameter $b_{hk}$ des Ansatzes (93) zurückführbar sind auf ein Trivectorsystem und auf ein Tensortripel.* Deren orthogonale Componenten haben die folgenden Werte:

$$(102)\qquad \begin{cases} h_{111} = b_{56} - (b_{24} - b_{34})/r, \dots \\ h_{112} = (2\,b_{15} - b_{25} - b_{35})/r\,s, \quad h_{113} = -(2\,b_{16} - b_{26} - b_{36})/r\,s, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ h_{123} = (b_{32} + b_{13} + b_{21})/r\,s; \\ r_{11} = \tfrac{1}{3}(b_{21} - b_{13}), \quad r_{22} = \tfrac{1}{3}(b_{32} - b_{21}), \quad r_{33} = \tfrac{1}{3}(b_{13} - b_{32}), \\ r_{23} = \tfrac{1}{3}(b_{14} + b_{24} + b_{34}), \quad r_{31} = \tfrac{1}{3}(b_{25} + b_{35} + b_{15}), \\ r_{12} = \tfrac{1}{3}(b_{36} + b_{16} + b_{26}). \end{cases}$$

Wiederum gilt zwischen den drei Tensorcomponenten erster Art die Beziehung

$$(103)\qquad r_{11} + r_{22} + r_{33} = 0,$$

wodurch die Anzahl der unabhängigen Componenten derjenigen der Parameter $b_{hk}$ gleich wird.

Eine directe physikalische Deutung des Bivectorsystems und des Tensortripels scheint in diesem Falle Schwierigkeiten zu bieten. —

Beiläufig möge bemerkt werden, dass die Functionen $B_{hk}$ ausser zu den in (97) und (99) angegebenen Componenten eines Trivectorsystems und eines Tensortripels auch noch zu *Vector*componenten zusammengefasst werden können. In der That sind Ausdrücke von der Form

$$(104)\qquad W_1 = (U_1 V_1 + U_2 V_2 + U_3 V_3)(U_2 V_3 - U_3 V_2), \ldots$$

da die erste Klammer ein Scalar ist, *Vector*componenten. Verfährt man mit denselben in der früheren Weise, so erkennt man, dass auch

$$(105)\qquad \begin{cases} r B_{34} - r B_{24} + B_{56} = W_1, \quad r B_{15} - r B_{35} + B_{64} = W_2, \\ \qquad r B_{26} - r B_{16} + B_{45} = W_3 \end{cases}$$

Vectorcomponenten darstellen.

Hieraus folgt, dass sich die Parameter der Function (93) bez. (95) auch durch ein Trivectorsystem, ein Tensortripel und einen Vector darstellen lassen, wobei man deren Componenten drei willkürliche Bedingungen auferlegen kann. Da aber durch die Heranziehung von *drei* geometrischen Gebilden an Stelle von *zwei* die Anschaulichkeit nicht zunimmt, sondern abnimmt, so mag von einer solchen Ausgestaltung der Untersuchung hier abgesehen werden. —

Gehen wir nun zu dem allgemeinen Fall des Ansatzes (71) zurück, der, wie seiner Zeit gesagt, durch Superposition der unter a) und b) behandelten speciellen Fälle hergestellt werden kann, so ergiebt sich das Resultat, *dass die 36 Parameter der allgemeinsten in zweimal sechs Tensorcomponenten bilinearen Function sich zurückführen lassen auf ein Bitensorsystem, ein Trivectorsystem und zwei Tensortripel, von denen das eine dadurch beschränkt ist, dass seine drei Componenten erster Art die Summe Null liefern.*

Diese complicirten Verhältnisse finden wahrscheinlich bei den Vorgängen der *inneren Reibung* statt. —

Hiermit sind die fundamentalen Beziehungen der Krystall-hysik im wesentlichen erschöpft, denn die Fälle, wo es sich m scalare Functionen von anderer Natur handelt, als oben esprochen, sind selten und teils mit Hülfe der auseinander-esetzten Principien auf die obigen zurückführbar, teils weniger ichtig.

Ein Beispiel der ersteren Art giebt die Energie eines in nem elektrostatischen Felde befindlichen und von Licht-hwingungen durchsetzten Körpers, die linear in einem, qua-ratisch in einem anderen Systeme von Vectorcomponenten ist. in Beispiel der letzteren Art ist die Energie eines ferro-agnetischen Krystalles. Wir dürfen von dergleichen hier bsehen.

**Resultate.**

Ausgehend von der Bemerkung, dass die gewöhnlichen 'ectorcomponenten sich wie Coordinaten, die Componenten von 'ensortripeln wie Quadrate und Producte von Coordinaten ansformiren, sind als *orthogonale Componenten eines Systems richteter Grössen* $n^{ter}$ *Ordnung* allgemein $\frac{1}{2}(n+1)(n+2)$ unctionen bezeichnet, die sich transformiren, wie die durch eignete Zahlenfactoren orthogonal gemachten Producte der ordinaten zu je $n$, deren Anzahl gleichfalls $\frac{1}{2}(n+1)(n+2)$ trägt. Die Vectoren erscheinen hierbei als gerichtete Grössen *ter*, die Tensoren als solche *zweiter* Ordnung.

Die Parameter der Krystallphysik sind, mit Ausnahme iger unwesentlicher Fälle, sämtlich zurückführbar auf ge-htete Grössen *erster* bis *vierter* Ordnung, und zwar erfordert s einzelne Erscheinungsgebiet häufig mehr als *eine* Gattung. e betreffenden Grössen gestatten in vielen Fällen eine directe ysikalische Deutung.

Göttingen, im December 1900.

(Eingegangen 24. Februar 1901.)

## 2. *Ueber die Aenderung der Leitfähigkeit von Salzlösungen in flüssiger schwefliger Säure mit der Temperatur bis über den kritischen Punkt. Elektrolytische Leitung in Gasen und Dämpfen. Absorptionsspectra von Lösungen mit Jodsalzen;*
*von August Hagenbach.*[1])

### Einleitung.

Die Anschauungen über die Elektricitätsleitung in Gasen, die Entladungsvorgänge in verdünnten Gasen, Kathodenstrahlen etc., lauter Erscheinungen, wobei die Elektricität mit gewissen Einheitsmaassen transportirt wird, Vorgänge, die also der Elektrolyse in Lösungen gleich oder ähnlich sind, veranlassten mich zur folgenden Untersuchung. Der Beweis, dass sich Gase in Bezug auf Elektricitätsleitung überhaupt so verhalten können wie Flüssigkeiten, d. h. dass eine Elektrolyse im Sinne der Lösungen vorhanden ist, war noch nicht erbracht und ich stellte mir die Aufgabe, die elektrolytische Leitung in Gasen und Dämpfen nachzuweisen und durch quantitative Messungen zu bestätigen.

Für den Nachweis schienen mir aber nicht die verdünnten Gase, sondern gerade die comprimirten günstiger zu sein. Um den continuirlichen Uebergang nachzuweisen, ging ich von flüssigen Lösungen aus und erwärmte dieselben über die kritische Temperatur, d. h. über diejenige Temperatur, unter welcher eine Flüssigkeit nicht mehr bestehen kann; alsdann wurde die Aenderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur verfolgt. Die quantitativen Bestimmungen gaben Veranlassung zu einer Anzahl weiterer Fragen über den kritischen Zustand.

Ueber diesen Gegenstand liegen bis jetzt kaum Messungen vor. Die negativen Temperaturcoefficienten in verschiedenen

1) Vgl. A. Hagenbach, Physik. Zeitschr. 1. p. 481. 1900.

Lösungsmitteln, in Aether, Alkohol, Glycerin etc. von Cattaneo[1]) beobachtet, sind nicht bis zum kritischen Punkt verfolgt worden. Der Versuch von Bartoli[2]), die Leitfähigkeit von Methylalkohol und Schwefligsäureanhydrid über den absoluten Siedepunkt hinaus festzustellen, ist negativ ausgefallen. Die beiden genannten Substanzen wurden Nichtleiter im Gaszustand. Eine einzige Messung liegt von M. Maltby[3]) vor mit einer ätherischen Salzsäurelösung, die gerade bis zum kritischen Punkt erwärmt wurde. Einzig von E. Franklin und Ch. A. Kraus[4]) sind neulich Messungen angestellt worden über Lösungen von Salzen in Ammoniak, wobei die Leitfähigkeitscurven in einzelnen Fällen bis über den kritischen Punkt verfolgt wurden; doch legten die Verfasser das Hauptgewicht auf die negativen Temperaturcoefficienten; das Leitvermögen im Gaszustand wurde nicht weiter untersucht.

### Wahl des Lösungsmittels und der Salze.

Als Lösungsmittel benutzte ich schweflige Säure $SO_2$. Die Hauptvorteile davon liegen darin, dass sowohl die kritische Temperatur, als auch der kritische Druck nicht zu hoch liegen. Erstere liegt bei ca. 156° C. und letzterer beträgt rund 79 Atm. Ein weiterer Vorteil ist die Unlöslichkeit des Glases in $SO_2$ auch bei hohen Temperaturen. Auf die ionisirende Kraft dieses condensirten Gases hat Walden[5]) aufmerksam gemacht.

Vorversuche mit ätherischen Lösungen ergaben zu hohe Widerstände. Wie sich herausstellte, spielte dabei die Leitfähigkeit des Glases eine zu grosse Rolle. Die kritische Temperatur liegt schon ungünstig hoch. An Wasser war für diese Untersuchung nicht zu denken.

Von den untersuchten Salzen erwiesen sich die Jodide im ganzen am löslichsten. Ich prüfte daraufhin NaJ, KJ,

1) C. Cattaneo, Beibl. **18**. p. 219 u. 365. 1894; **20**. p. 208. 1896; **22**. p. 411. 1898.

2) A. Bartoli, Zeitschr. f. physik. Chem. **19**. p. 192. 1896.

3) M. Maltby, Zeitschr. f. physik. Chem. **18**. p. 133. 1895.

4) E. Franklin u. Ch. A. Kraus, Amer. chem. journ. **24**. p. 83. 1900.

5) P. Walden, Chem. Ber. **32**. p. 2852. 1899.

RbJ, AgJ, AuJ, $CaJ_2$, $CdJ_2$, $PbJ_2$ und $Cu_2J_2$. Die Alkalibromide NaBr und KBr zeigten sich beide etwas löslich, besonders bei höheren Temperaturen, während die Chlorsalze NaCl, KCl und AgCl nur geringe Löslichkeit besitzen. Die Sulfate $CuSO_4$, $CdSO_4$ und $ThSO_4$ sind schwer löslich.

Bei diesen orientirenden Versuchen wurden mehrere Beobachtungen gemacht, die für die Wahl der Salze, mit denen quantitative Messungen ausgeführt werden sollten, von Wert waren, zum Teil mögen dieselben auch einiges chemisches Interesse bieten. Die Jodide von Gold und Cadmium sind kaum löslich, doch scheinen sie im Laufe der Zeit Jod abzuscheiden, das sich in der schwefligen Säure löst. Darüber geben die spectroskopischen Messungen Aufschluss. Die Jodide der Alkalien sind alle rot gefärbt. Chlorsilber, das sich in der Luft im Licht sofort zersetzt, bleibt in flüssiger $SO_2$ vollkommen weiss. Das Gefäss hat tagelang in der Sonne gelegen und ist jetzt nach 5 Monaten dem Aussehen nach noch ganz unverändert. Kupfersulfat verliert beim Erhitzen die blaue Farbe und wird weiss. Beim Abkühlen bleibt es anfänglich weiss, aber in geraumer Zeit gewinnt es die blaue Färbung wieder. Vermutlich beruht die Aenderung auf Krystallwasserverlust. Aehnlich verhält sich Kupferchlorid, nur mit dem Unterschied, dass schon bei Zimmertemperatur das grüne Salz in das braune übergeht. $SO_2$ scheint ihm Wasser zu entziehen. Silbernitrat wird bei höheren Temperaturen erheblich gelöst, zersetzt sich aber dabei und scheidet einen braunen Niederschlag ab.

Für die endgültigen Messungen wählte ich Jodkalium, Bromkalium und Chlorkalium, die alle drei kein Krystallwasser enthalten und von denen wenigstens die beiden ersten ziemlich leicht löslich sind. Auch mit Natriumjodid habe ich Messungen angestellt, während Leitfähigkeitsbestimmungen im Dampf hauptsächlich mit Bromnatrium ausgeführt wurden.

### Versuchsanordnung.

Das Experimentelle beruhte auf Widerstandsmessungen. Da die zu messenden elektrolytischen Widerstände zwischen selten grossen Grenzen variirten, und gerade die hohen Wider-

stände von besonderem Interesse waren, konnte nur in den wenigsten Fällen die Telephonmethode angewendet werden. Einerseits benutzte ich ein sehr empfindliches Galvanometer und maass mittels des Ausschlages, der durch eine bekannte elektromotorische Kraft erzielt wurde, die Stromstärke. Die für das Galvanometer passende elektromotorische Kraft erhielt ich durch Abzweigung. Andererseits maass ich mit einem Galvanometer, dessen Empfindlichkeit in weiten Grenzen verändert werden konnte, mit grossen elektromotorischen Kräften, um den Einwand, den man bei der eben genannten Methode gegen den störenden Einfluss der Polarisation machen kann, zu entkräften.

Zu der ersten Methode, der telephonischen Widerstandsbestimmung, ist nichts weiter zu bemerken; sie wurde bei einzelnen Lösungen bei tiefen Temperaturen benutzt bis zu dem Moment, wo die Widerstände ca. 10000 $\Omega$ erreichten.

Bei der zweiten Methode diente mir ein empfindliches Du Bois-Rubens'sches Galvanometer als Messinstrument; die Empfindlichkeit variirte etwas bei den verschiedenen Aufstellungen und verschiedenen Quarzfäden zwischen $10^{-9}$ und $10^{-10}$ Amp. pro Scalenteil. Bei den Vorversuchen bediente ich mich ausschliesslich dieses Instrumentes. Die Messung geschah derart, dass ein eventuell auch drei Accumulatoren durch einen Rheostaten von 10000 $\Omega$ geschlossen wurden und nun durch Abzweigen die gewünschte Stromstärke erzielt wurde. Der Galvanometerwiderstand betrug 8000 $\Omega$. Bei dieser Art der Schaltung ist der allfällige Fehler infolge der Polarisation um so grösser, je kleiner der Abzweigwiderstand ist.

Dies veranlasste mich auch für die endgültigen Messungen fast ausschliesslich mit grossem Potential und weniger empfindlichem Galvanometer zu arbeiten. Die quantitativen Messungen sind mit einem Wiedemann'schen Galvanometer ausgeführt, bei dem durch verschiedene Schaltungen und Ausziehen der Rollen die Empfindlichkeit variirt werden konnte. Es kamen im ganzen fünf verschiedene Empfindlichkeiten in Anwendung, von denen die ersten zwei seltener benutzt wurden. Die Bestimmungen wurden mehrere Male durch die gewöhnliche Methode der Abzweigung ausgeführt. Es entsprach 1 Scalenteil bei der

| | | | |
|---|---|---|---|
| Empfindlichkeit I | (eine Rolle herausgezogen) . . . | $1,2 \ . 10^{-4}$ | Amp. |
| „ II | (eine Rolle halb herausgezogen) . | $1,56 . 10^{-5}$ | „ |
| „ III | (eine Rolle ganz heran) . . . . | $1,30 . 10^{-6}$ | „ |
| „ IV | (vier Rollen hintereinander) . . | $3,50 . 10^{-7}$ | „ |
| „ V | (vier Rollen hintereinander mit Schutzring) . . . . . . . . | $1,89 . 10^{-8}$ | „ |

Uebrigens kann ich gleich beifügen, dass die beiden Methoden dieselben Resultate lieferten. Die Genauigkeit beider war weitaus genügend, denn wie sich herausstellte, können die Resultate aus anderen Gründen nur einen mässigen Genauigkeitsgrad beanspruchen.

Bei den Messungen mit hohen Spannungen benutzte ich als Stromquelle eine Accumulatorenbatterie von 36 Elementen, von denen ich eine passende Zahl abzweigte. Die elektromotorische Kraft wurde mittels eines Siemens'schen Präcisions-Volt-Ampèremeters ermittelt und zwar zu Beginn der Messung, einige Male während derselben und zum Schluss. Grössere Schwankungen kamen nicht vor.

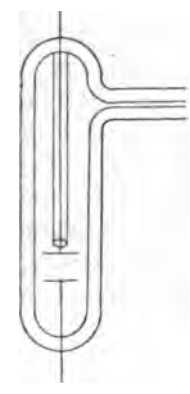


Fig. 1.

Eine gute Isolation aller Drähte ist bei Messungen hoher Widerstände absolut erforderlich. Die Leitungen wurden durch die Luft gespannt und überall nur an Siegellackstangen befestigt. Galvanometer, Stromschlüssel etc. wurde alles isolirt, sodass Nebenschlüsse unmöglich waren.

Die *Widerstandsgefässe* waren aus Glas von vorstehender Form (Fig. 1). Da dieselben erhebliche Drucke auszuhalten hatten, mussten sie aus dickwandigen Glasröhren geblasen und nach dem Einschmelzen der Elektroden sehr gut gekühlt werden. Die Elektroden bestanden entweder aus dünnem Platinblech oder aus in Spiralen aufgewickelten Platindrähten. Der Abstand der Elektrodenflächen variirte zwischen 1 und 10 mm, je nachdem wie es erforderlich schien. Die Oberflächen schwankten zwischen 2 und 30 mm². Das Volumen der Gefässe betrug zwischen 0,2 und 5 cm³. Die Gefässe, mit denen die grösseren Versuchsreihen angestellt wurden, enthielten ca. 1 g Flüssigkeit; da nun bei der kritischen Tem-

peratur die Dichte der $SO_2$ 0,5 beträgt, so entspricht dies 2 $cm^3$ und dementsprechend war die Grösse der Gefässe, d. h. beim Füllen der Gefässe wurde dafür gesorgt, dass die Flüssigkeit ungefähr $^1/_3$ des Volumens ausmachte. Die Glasgefässe wurden stets aus *einer* Röhre angefertigt, und nicht eine andere Capillare seitlich angesetzt; sie erwiesen sich widerstandsfähiger.

Vor dem *Füllen eines Gefässes* wurde dasselbe getrocknet durch längeres Erhitzen auf etwa 150° C., darauf wurde das Gewicht festgestellt, alsdann das Salz eingefüllt und wieder gewogen, wodurch man die Gewichtsmenge des Salzes kannte. Hernach wurde durch die Capillare eine feinere Capillare durchgeführt, welch letztere mit dem Apparat der schwefligen Säure in Verbindung war. Die schweflige Säure wurde durch Erwärmen von reinem Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt und durch Schwefelsäure getrocknet. Während das trockene Gas durch das Widerstandsgefäss durchströmte, wurde durch Abkühlen mit fester Kohlensäure und wenig Aether eine Condensation des Gases erzielt. Dadurch, dass beim Abkühlen immer ein starker Gasstrom eingeleitet wurde, von dem nicht alles verdichtet wurde, war es unmöglich, dass durch die Abkühlung Feuchtigkeit aus der Luft im Gefäss condensirt wurde und die flüssige schweflige Säure war trocken. Etwas schwieriger war es, die Luft vollständig zu vermeiden. Wenn es auch für die Widerstandsmessungen von untergeordneter Bedeutung war, ob das Gefäss etwas Luft enthielt, so schien es doch zweckmässig, dieselbe möglichst zu eliminiren; schon aus dem Grund, weil offenbar der kritische Druck durch die Gegenwart von Luft erhöht wird. Es war mir auffällig geworden im Laufe der Untersuchung, dass Gefässe, die viel Luft enthielten, nie oder höchst selten dem kritischen Drucke Stand hielten. Da ich aber keine Druckmessungen ausführte, kann ich dies Resultat, dass der kritische Druck wesentlich gesteigert wird, nur als Vermutung anführen.[1] Nachdem reichlich die gewünschte Menge $SO_2$ condensirt war, wurde das Gefäss aus der Kältemischung herausgenommen

1) Vgl. die Arbeiten darüber von J. Hannay, Proc. Roy. Soc. **33.** p. 294. 1882; L. Cailletet u. H. Hautefeuille, Compt. rend. **92.** p. 901. 1881; Th. Andrews, Phil. Trans. **178** A. p. 45. 1887.

und soweit erwärmt, bis durch ein lebhaftes Verdampfen an der Oberfläche ein Gasstrom alle Luft verdrängte. Nun wurde die Spitze der Capillaren in die Flamme eines Bunsenbrenners oder eines Gebläses gehalten und das Gefäss wieder abgekühlt. Sowie der Ueberdruck im Innern aufhörte, schmolz die Spitze zu. Durch diese und noch andere hier nicht weiter zu besprechende Methoden konnte der Inhalt ziemlich luftfrei erhalten werden. Beim Schütteln des Gefässes konnte man nachher beurteilen, ob noch Luft darin geblieben war.

Bevor ich mit der Besprechung der Versuchsanordnung fortfahre, sei es mir gestattet, auf einige Punkte aufmerksam zn machen.

Cailletet und Colardeau[1]) beschreiben einen Versuch, wobei sie Jod in flüssiger Kohlensäure lösten und dieselbe über die kritische Temperatur erhitzten. Beim Verschwinden des Meniscus verteilte sich das Jod nicht, wie erwartet, durch das ganze Gefäss, sondern es blieb im unteren Teil des Gefässes. Genau dieselbe Erscheinung zeigte sich bei den Salzlösungen in schwefliger Säure. Befand sich das Gefäss in senkrechter Stellung, die beiden Elektroden unten und fand die Erwärmung in einem Oelbad statt, in welchem ein Witt'scher Rührer für gleichmässige Temperatur sorgte, so ergab die Beobachtung, dass, wenn die Lösung gefärbt war, zwar schon vor Verschwinden des Meniscus auch der Dampf etwas gefärbt wurde, aber selbst nach dem Verschwinden des Meniscus im unteren Teile die Färbung viel intensiver blieb. Der entsprechende Unterschied im oberen und unteren Teile des Widerstandsgefässes fiel mir zuerst bei der Leitfähigkeitsbestimmung auf. Ich ging von der Erwartung aus, dass oberhalb der kritischen Temperatur überall derselbe Widerstand sein werde und ich nahm an, das Galvanometer werde mir dieselbe Stromstärke anzeigen bei der kritischen Temperatur, gleichgültig, ob die Elektroden während der Erwärmung unten in der Lösung oder oben im Dampf sich befunden hätten. Folgende Zahlen sollen das gefundene demonstriren. Die Galvanometerausschläge sind proportional der Leitfähigkeit. Die Temperatur liegt über der kritischen.

1) L. Cailletet u. E. Colardeau, Compt. rend. 108. p. 1280. 1889.

Lösung von Jodnatrium.

| | Ausschläge | | Ausschläge | |
|---|---|---|---|---|
| 1. Versuch | 15 | Elektroden oben während der Erwärmung | 55 | Elektroden unten während der Erwärmung |
| 2. Versuch | 10 | do. | 35 | do. |

Lösung von Bromnatrium.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 12 | Elektroden oben | 126 | Elektroden unten |

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, dass nach Verschwinden des Meniscus unten eine bedeutend grössere Leitfähigkeit vorhanden war wie oben, entsprechend der Farbe. Während dieser Versuche war das Gefäss stets ohne Erschütterung geblieben.

Darauf untersuchte ich, wie sich der Widerstand änderte, wenn ich im Oelbad das Gefäss oberhalb der kritischen Temperatur langsam umlegte.

Lösung von Jodnatrium.

Kritische Temperatur = 158°. Beobachtungstemperatur = 161°.

Die Ausschläge wurden nacheinander, wenn:

| Elektroden oben | Elektroden unten |
|---|---|
| 53 | |
| | 24 |
| 39 | |
| | 29 |
| 31 | |
| | 31 |

Von nun an constant.

Andere Gefässe zeigten denselben Verlauf. Die Unterschiede waren um so erheblicher, je stärker die Concentration. Einmaliges Umschütteln genügte, um Constanz im ganzen Gefäss hervorzubringen.

Damit schien mir zwar schon bewiesen, dass im kritischen Zustand die Verteilung der Materie eine vollkommen gleichmässige sein kann. Um die folgende Erklärung für diese Erscheinung zu stützen, machte ich noch weitere Versuche.

Eine Lösung von Bromnatrium wurde bis zur kritischen Temperatur 156,5° C. erwärmt. Die Elektroden waren im Dampf. Die Temperatur wurde zwei Stunden auf 158° möglichst constant gehalten. Von Zeit zu Zeit wurden folgende Ausschläge am Galvanometer abgelesen.

| Ausschläge | Temp. | Ausschläge | Temp. |
|---|---|---|---|
| 10 | 156,5 | 122 | 157,4 |
| 12 | 157 | 124 | 157,2 |
| 19 | 158 | 126 | 157,2 |
| 30 | 159 | 127 | 157 |
| 40 | 159,5 | 126 | 158 |
| 60 | 158 | | |
| 80 | 158 | Nun wurde das Gefäss | |
| 100 | 158 | umgeschüttelt | |
| 120 | 157,5 | 129 | 156,5 |

Ganz entsprechend fiel die Beobachtung aus, wenn die Elektroden in der Flüssigkeit erwärmt wurden, nur mit dem Unterschiede, dass jetzt trotz constanter Temperatur die Ausschläge abnahmen, also der Widerstand wuchs. Aus einer mehrere Stunden dauernden Beobachtungsreihe gebe ich nur einige Werte.

| Ausschläge: | |
|---|---|
| 200 | 156,5 |
| 177 | 157,6 |
| 134 | 158 |
| 130 | 158 |
| Umgeschüttelt: | |
| 131 | 157 |

Es geht aus diesen Versuchsreihen hervor, dass auch ohne Umschütteln die Concentration im ganzen Gefäss allmählich dieselbe wird. Bei schiefer Haltung der Gefässe findet der Ausgleich rascher statt wie bei senkrechter Stellung. Immerhin sind Stunden dazu erforderlich.

Die Erklärung, dass also selbst beim Verschwinden des Meniscus Concentrationsunterschiede vorhanden sind, scheint mir auf folgendem zu beruhen. Der vollkommene Gleichgewichtszustand ist erst erreicht, wenn im ganzen Gefäss dieselbe Concentration herrscht. Wird aber das Gefäss während

der Erwärmung nicht geschüttelt, so tritt in der oberen Schicht der Lösung, da ja die Verdampfung nur an der Oberfläche geschieht, je nachdem relativ mehr Lösungsmittel oder mehr gelöste Substanz verdampft, eine Concentrirung oder eine Verdünnung ein.

Dieser Concentrationsunterschied wird in der Flüssigkeit nur durch Diffusions- eventuell auch durch Convectionsströme ausgeglichen. Wenn nun unterhalb des absoluten Siedepunktes die procentische Gewichtsconcentration im Dampf geringer ist wie in der Flüssigkeit, so muss beim Uebergang in den kritischen Zustand ein Moment eintreten, in dem verhältnismässig mehr Salz in Dampf übergehen muss als Lösungsmittel. Nach meinen Leitfähigkeitsbestimmungen im gesättigten Dampf glaube ich schliessen zu dürfen, dass dieser Moment erst unmittelbar vor der kritischen Temperatur eintritt. Die Verdampfung geht aber nur an der Oberfläche vor sich, der Concentrationsausgleich nur durch die langsame Diffusion und so kommt es, dass der Ausgleich der Concentration in der Lösung nicht folgt und beim Verschwinden des Meniscus das Salz nicht gleichmässig verteilt ist. Von diesem Moment an existirt aber nur noch die Diffusion, denn die concentrirtere, somit die schwerere Substanz ist unten. Diese Erscheinung wird dann sehr stark bemerkbar sein, wenn der Meniscus stark ansteigt, denn dadurch wird das Dampfvolumen stark verringert und die Dichte des Dampfes durch Compression gesteigert; es findet kaum noch Verdampfung statt, eventuell sogar noch Condensation an der Oberfläche; alsdann ist ein vollkommener Concentrationsausgleich bei dem Verschwinden des Meniscus kaum denkbar. Bei unendlich langsamer regelmässiger Erwärmung allerdings müsste beim Verschwinden des Meniscus Gleichheit im ganzen Volumen herrschen. In Gefässen, in denen der Meniscus oben verschwindet, ist es nach meinen Experimenten unmöglich zu erreichen. Es ist mir einmal gelungen, für die letzten drei Grade Erwärmung unterhalb der kritischen Temperatur drei Stunden ziemlich gleichmässig zu verwenden, trotzdem war nach Verschwinden des Meniscus noch Ungleichheit. Verschwand der Meniscus weit unten, so war der Unterschied gering. Jedenfalls darf man nicht aus der Erscheinung schliessen wollen, dass oberhalb der kritischen

Temperatur dennoch zwei Phasen, eine flüssige und eine gasförmige, existiren, sondern man muss für Gemische oder Lösungen die kritische Temperatur nur so definiren, dass es die niedrigste Temperatur ist, bei der im ganzen Gefäss Gleichheit bestehen *kann.* Der Diffusionsvorgang ist dermaassen langsam, dass er eher mit der Diffusion von Flüssigkeiten wie mit der von Gasen zu vergleichen ist. Der Gleichgewichtszustand wird demnach nur sehr langsam erreicht. Bei einer einheitlichen reinen Substanz genügt die gewöhnliche Definition der kritischen Temperatur. Demnach wird es auch unmöglich sein, mit dem Differentialdensitometer von Nadejdine[1]) die kritische Temperatur von Gemischen oder Lösungen festzustellen.

### Nachweis der elektrolytischen Leitung durch Polarisation. Leitung in gesättigtem und überhitztem Dampf.

Aus den beschriebenen Versuchen ersieht man, dass auch oberhalb der kritischen Temperatur eine Leitfähigkeit existirt. Es erübrigt noch, nachzuweisen, dass die Leitung eine elektrolytische ist, die also auf dem Transport von Ionen beruht. Der Beweis dafür ist erbracht durch den Nachweis der Polarisation. Dieselbe kann ohne Schwierigkeit mit empfindlichem Galvanometer nachgewiesen werden; darüber ist schon früher berichtet.[2])

Ebenso habe ich daselbst gezeigt, dass auch im gesättigten Dampf unterhalb der kritischen Temperatur ein Leitvermögen existirt. Dazu wurden die Elektroden bis zu den Flächen mit Schmelzglas überzogen, damit sie nicht mit der Flüssigkeit in Berührung kamen und das Gefäss so gestellt, dass sich dieselben im Dampf befanden. Bis wenige Grade unterhalb der kritischen Temperatur war der Widerstand unmessbar gross und nahm dann sehr rasch ab bis zu derselben. Ein Umschütteln der Gefässe machte die Messung unmöglich, weil sich Flüssigkeitsbrücken an der Glaswand bildeten. Zahlen darüber finden sich in der genannten Publication.

Da nun nicht anzunehmen ist, dass erst bei einer ganz bestimmten Temperatur Ionen in Dampf übergehen, so muss

---

1) A. Nadejdine, Beibl. 9. p. 721. 1885.
2) A. Hagenbach, l. c.

man den Schluss ziehen, dass bei jeder Temperatur und bei jedem Elektrolyt im darüber liegenden Dampf Ionen, also auch elektrolytische Leitung, vorhanden sein müssen. Entsprechend der raschen Abnahme des Leitvermögens mit sinkender Temperatur wird dieselbe bei niederem Dampfdruck nicht nachzuweisen sein.

Ebenso leitete eine *überhitzte* Dampflösung. Das Volumen einer Lösung von Bleijodid wurde so gewählt, dass schon unterhalb des kritischen Punktes alles verdampft war. Zwischen nahe stehenden Elektroden wurde der Widerstand $3,1 . 10^7\ \Omega$ festgestellt.

### Versuchsanordnung für die Messungen.

Bei der definitiven Anordnung der Versuche waren verschiedene Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Vor allem musste dafür gesorgt werden, dass das Widerstandsgefäss während der Messung beobachtet werden konnte, um den Stand, das Verschwinden des Meniscus, die Farbe der Lösung etc. jederzeit zu kennen, ferner aber musste das Gefäss in eine Schutzhülle gebracht werden, da es häufig vorkam, dass die Glasgefässe dem Drucke nicht Stand hielten. Auch war es absolut erforderlich, während der Galvanometerablesung das Gefäss umlegen bez. schütteln zu können. Eine gleichmässige Temperatur konnte nur durch ein grosses Oel- oder Paraffinbad hergestellt werden. Die Explosionen der Gefässe in den Bädern waren aber dermaassen zerstörend, dass ich mich genötigt sah, die Gefässe zuerst im Luftbade zu prüfen.

Dazu wurde ein cylinderförmiges Gefäss aus Eisenblech von 20 cm Höhe und 10 cm Durchmesser benutzt, mit zwei Längsausschnitten einander gegenüber von der Grösse 1.5.5 cm. Das Widerstandsgefäss wurde in den Eisencylinder gerade in die Höhe der Ausschnitte gehängt und oben das Ganze mit Asbest und Watte verschlossen. Um das Eisennetz wurde noch ein Drahtnetz darum gebunden, um das Herausfliegen grösserer Splitter durch die Ausschnitte zu verhindern. Durch den vorderen Ausschnitt konnte man die Lösung stets beobachten während der Erwärmung, was mit einem Fernrohr in

etwa 4 m Abstand geschah; die Beleuchtung lieferte eine Gaslampe mit Condensator, die auf der Rückseite placirt war.

Hatte das Gefäss das erste Erhitzen über die kritische Temperatur ausgehalten, so konnte man dasselbe zum Messen verwenden. Dazu wurde es in einem kleinen Rahmen *R* (vgl. Fig. 2) aus Ebonit in zwei Klemmschrauben $K_1$ und $K_2$ befestigt. Die Zuleitungen wurden einerseits durch einen ziemlich dicken, durch eine Glasröhre gesteckten Draht geführt, der zugleich den Rahmen in *A* trug, von wo aus ein dünner Platindraht nach $K_1$ führte; andererseits war direct mit der Klemme $K_2$ ein dünner Kupferdraht verbunden, der oben durch einen federnden dickeren Draht stets angespannt wurde. Am rechten unteren Ende des Rahmens war ein Faden *F* festgebunden, der über passende Rollen bis zum Beobachter führte und gestattete, den ganzen Rahmen samt dem Widerstandsgefäss nach oben umzuklappen, drehbar um den Punkt *A*. Ein kleines Bleigewicht *P* genügte, den Rahmen wieder in die alte Stelle zurückzuführen, wenn der Faden losgelassen wurde. In den Eisencylinder kam ein Becherglas, das gerade hineinpasste und durch den überstehenden Rand getragen wurde. Der Rahmen wurde wieder in die Mitte des Becherglases eingesenkt, dass man die Lösung stets mit dem Fernrohr beobachten konnte. Das Becherglas wurde bis oben mit Oel gefüllt, was übrigens die Beobachtung mit Fernrohr nicht hinderte; ein Bunsenbrenner sorgte für die Erwärmung. Der eine Draht führte zum Galvanometer, der andere zu einem Stromschlüssel beim Beobachter. Ein in ganze Grade geteiltes Thermometer wurde in das Oelbad eingesenkt bis zur Höhe der Elektroden. Die Temperaturablesung wurde auch mittels des Fern-

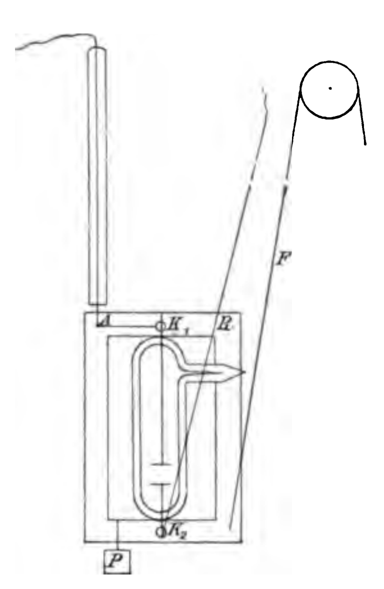


Fig. 2.

rohres ausgeführt; da die Vergrösserung über 30 fach war, konnten die Zehntel Grade bequem geschätzt werden.

Ein zweites Fernrohr mit Scala gestattete die Galvanometerablenkungen zu bestimmen. Vor jeder Messung wurde der Rahmen intensiv bewegt, wodurch nicht nur die Lösung gehörig umgeschüttelt wurde, sondern auch zugleich das Oelbad, sodass keine Temperaturunterschiede vorhanden sein konnten. War es nötig — wie z. B. bei Messungen im Dampf —, dass das Gefäss ruhig stehen blieb, so sorgte ein Witt'scher Rührer, durch eine kleine Wasserturbine getrieben, für Constanz der Temperatur im Oelbade. Auch der Bunsenbrenner wurde vom Platze des Beobachters aus regulirt. Bei den dickwandigen Glasgefässen war ein Nachhinken der Temperatur im Innern der Gefässe wohl nicht ganz zu eliminiren, aber jedenfalls wurde dadurch der Gang der Leitfähigkeitsänderung nicht beeinflusst. Oefters wurde auch so gemessen, dass der Brenner auf eine bestimmte Grösse gestellt und dann abgewartet wurde, bis die Temperatur im Oelbade längere Zeit constant war. Sollten aber viele Punkte der Curve bestimmt werden, so war diese Methode zeitraubend und bot doch keine Vorteile, weil die lange Zeit die eintretenden Zersetzungen begünstigte. Auch während der Abkühlung wurden Messungsreihen angestellt, jedoch war bei den hohen Temperaturen ein Reguliren wesentlich schwieriger wie bei der Erwärmung. Die Dauer einer Beobachtungsreihe war 1—4 Stunden.

### Fehlerquellen.

Bei Messungen sehr hoher Widerstände muss man sich iberzeugen, inwieweit der zu messende Widerstand der betreffenden Substanz zukommt, und wie viel sich die Träger deselben an der Leitung beteiligen; deshalb bestimmte ich auch ie Leitfähigkeit der Glasgefässe. Bei Vorversuchen, die ich iit Salzlösungen in Aether anstellte, kam ich zur Ueberzeugung, ass die Widerstände der Lösungen gar nicht bestimmbar 'aren, weil die Glasgefässe bei den höheren Temperaturen um grössten Teil die Leitung besorgten. Davon überzeugte h mich, indem ich ein leeres Glasgefäss mit eingeschmolzenen lektroden im Paraffinbad erhitzte. Das in den Stromkreis

eingeschaltete Galvanometer gab für 1 Scalenteil $8,5.10^{-9}$ Amp. Beim Erwärmen von 20—170° stieg der Galvanometerausschlag von 1 auf 5 Scalenteile, von da an wuchs die Leitfähigkeit rasch mit steigender Temperatur wie nachstehende Daten beweisen.

| Ausschlag | Temp. |
|---|---|
| 1 | 20° |
| 5 | 170 |
| 20 | 200 |
| 65 | 220 |
| 240 | 285 |
| 600 | 265 |

Bis zu 170° C. ist also die Leitfähigkeit des Glases gering, nachher steigt sie rasch an; dies steht in voller Uebereinstimmung mit anderweitigen Bestimmungen.[1]) Bei ätherischen Lösungen, wo eine Erwärmung bis 210° nötig ist, fällt die Glasleitung sehr in Betracht.[2]) Bei den schwefligsauren Lösungen liegt die kritische Temperatur dafür wesentlich günstiger; es war zu erwarten, dass der Einfluss unmerklich war. Eine weitere Bestimmung ergab für eines der benutzten Gefässe bei 165° C. im Oelbad 1,5 Scalenteil, wo 1 Scalenteil gleich $4,6.10^{-9}$ Amp entsprach. Dies gab mir die Erlaubnis, die Leitung des Glases unberücksichtigt zu lassen. Durch die grosse Entfernung der Einschmelzstellen der Elektroden war der Einfluss so klein wie möglich gemacht.

Eine weitere Fehlerquelle lag noch in der Temperaturbestimmung. Die abgelesenen Temperaturen bedürfen nämlich einer Correction infolge des herausragenden Fadens, die nicht unbedeutend ist. Ich habe das benutzte Thermometer nachher auf den Siedepunkt geprüft und mit einem Normalthermometer verglichen. Abweichungen über 0,1° C. waren nicht vorhanden. Entsprechend der Anordnung war das Thermometer immer ziemlich gleich weit in das Oelbad eingetaucht, sodass für alle Tabellen dieselben Correcturen gelten. Aus dem Vergleich

1) Vgl. W. Beetz, Pogg. Ann., Jubelband 1878, p. 23; A. Winkelmann, Handbuch III, 1 p. 322. 1893.

2) Bei den Messungen von M. Maltby, Zeitschr. f. physik. Chem. 18. p. 133. 1895 nicht berücksichtigt.

mit dem Normalthermometer ergaben sich folgende Differenzen $\Delta$, die zu den abgelesenen Temperaturen zu addiren sind.

| Temp. | $\Delta$ (Correctur wegen herausragendem Faden) | Temp. | $\Delta$ (Correctur wegen herausragendem Faden) |
|---|---|---|---|
| 30 | 0,0 | 100 | 0,86 |
| 40 | 0,1 | 110 | 0,97 |
| 50 | 0,21 | 120 | 1,04 |
| 60 | 0,32 | 130 | 1,16 |
| 70 | 0,44 | 140 | 1,28 |
| 80 | 0,56 | 150 | 1,40 |
| 90 | 0,68 | 160 | 1,52 |

In den Tabellen ist die Correctur nicht angebracht, da ler Gang nicht geändert wird.

Auch die eventuelle Löslichkeit des Glases bedurfte einer Intersuchung. Dass dieselbe nicht erheblich sein konnte, erannte man schon daran, dass die Gefässe auch nach oftaligem Gebrauch noch vollkommen durchsichtig blieben und e Oberfläche nicht im geringsten angegriffen wurde. Ein efäss mit reiner trockener $SO_2$ auf dieselbe Weise zubereitet, e sie bei den Experimenten benutzt wurde, zeigte einen hr grossen Widerstand, der bei hohen Temperaturen unfähr dem Widerstand des Glases entsprach, somit konnte Löslichkeit, wenn sie überhaupt vorhanden war, nur sehr ring sein und durfte vernachlässigt werden. Die geringe rhandene Leitfähigkeit schien mir viel eher noch auf Spuren n Wasser zurückzuführen zu sein. Ich trocknete deshalb in iem Falle die $SO_2$ ungenügend beim Einleiten. Man berkte in dem condensirten Gase eine Trübung bei tiefer mperatur, die bei Zimmertemperatur allmählich verschwand. r Widerstand betrug ca. $2 . 10^{-7}\ \Omega$, mit steigender Temratur nahm er ab. Das Leitvermögen des Wassers in $SO_2$ also sehr gering und beträgt demnach weniger wie 1 Prolle der zu messenden Widerstände. Immerhin wäre möglich, ss bei Gegenwart eines Salzes das Wasser eine erheblichere lle spielte. Inwieweit absolut reine trockene schweflige Säure erhaupt noch zu den Leitern gehört, habe ich nicht einiender untersucht.

**Berechnung des Zahlenmateriales.**

Die Messung lieferte eine Stromstärke $i$ und eine elektromotorische Kraft $e$, somit auch den Gesamtwiderstand des Stromkreises. Da nun gegen den unbekannten und den Galvanometerwiderstand $w_g$ die Drahtleitungen und der innere Widerstand der Batterie sehr klein waren, so erhielt man den unbekannten Widerstand $w$

$$w = \frac{e}{i} - w_g.$$

Die Widerstände $w$ beziehen sich also auf die zwischen den Elektroden befindliche Flüssigkeitsmenge. Bliebe diese Menge constant, so würden die für die verschiedenen Temperaturen gefundenen Zahlen direct die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur ergeben. Bei der Erwärmung wird sich aber aus zwei Gründen die Flüssigkeitsmenge zwischen den Elektroden ändern, einmal infolge der Ausdehnung des Glases und des Platins und dann wegen der Ausdehnung der Flüssigkeit. Der erste Einfluss ist minimal, die Aenderung des Elektrodenabstandes für 150° betrug weniger wie 1 Promille. Dagegen ist die Ausdehnung der Flüssigkeit von merklichem Einfluss, besonders unmittelbar vor der kritischen Temperatur. Um nun die Widerstände anzugeben unabhängig von der Ausdehnung, so muss man dieselben immer auf dieselbe Gewichtsmenge Flüssigkeit und nicht auf denselben Elektrodenabstand bez. dasselbe Volumen berechnen.

Multipliciren wir die Widerstände mit den Dichten der Flüssigkeit bei der jeweiligen Temperatur, so erhalten wir Zahlen, die unabhängig sind von der Ausdehnung. Um ferner noch die mit verschiedenen Gefässen angestellten Resultate vergleihen zu können, wurde die Widerstandscapacität der Gefässe ermittelt und somit alle Zahlen auf dasselbe Maass gebracht.

So einfach und plausibel diese Umrechnung erscheint, so ist sie doch nicht genau durchzuführen, zumal sich noch folgende Bedenken dagegen erheben lassen. Für die Berechnung wäre erforderlich das specifische Gewicht der Lösungen für jede Temperatur zu kennen, d. h. man müsste die Zustandsgleichung, die Abhängigkeit von Volumen und Temperatur er-

mittelt haben. Die Aenderung der Dichte mit der Temperatur für reine schweflige Säure ist von Cailletet und Mathias[1]) experimentell bestimmt, für die angewandten Lösungen aber ist sie nicht bekannt. Wenn man nun auch annehmen kann, dass die Dichten durch die geringen Salzmengen bei den tiefen Temperaturen nicht wesentlich geändert werden, so wird doch jedenfalls die Ausdehnung eine andere sein, denn die kritische Temperatur der Lösungen ist nicht diejenige des reinen Lösungsmittels, sondern sie liegt stets höher. Die Ausdehnung ist aber keine lineare Function der Temperatur, sondern eine beschleunigte nach der kritischen Temperatur hin. Die grösste Ausdehnung liegt auch bei den Lösungen immer unmittelbar vor dem absoluten Siedepunkt, deshalb ist es unmöglich, einfach die Dichten des reinen Lösungsmittels für die betreffenden Temperaturen einzusetzen. Ich habe mir bei den Berechnungen dadurch geholfen, dass ich annahm, die Ausdehnung sei in allen Fällen dieselbe und ebenso die Dichten bei den kritischen Temperaturen; ich legte also die Curve, welche die Dichte der $SO_2$ als Function der Temperatur darstellt, so unter die Widerstandscurve, dass die kritischen Temperaturen zusammenfielen und fand dann durch Combination beider die gewünschte Curve für $W d$. So schien mir der Fehler möglichst klein zu sein. Die Aenderung des specifischen Gewichtes durch die Salze wurde nicht berücksichtigt.

Eine weitere Ueberlegung führt noch zu einem anderen Einwand. Bei der Versuchsanordnung befand sich im Widerstandsgefäss stets eine gewisse Menge Flüssigkeit und Dampf. Die Menge des Dampfes bei irgend einer Temperatur hing ab von dem Volumen des Gefässes, bez. von der zu Anfang gewählten Flüssigkeitsmenge. Machen wir für einen Moment die Annahme, beim Verdampfen würde nur Lösungsmittel in Dampfform übergehen, dann würde beim Erwärmen des Gefässes die Concentration der Flüssigkeit zunehmen, wenn wenig Flüssigkeit im Verhältnis des Gesamtvolumens vorhanden ist und der Meniscus trotz der Ausdehnung sinkt, oder aber die Concentration würde abnehmen, wenn viel Flüssigkeit eingefüllt ist und der Meniscus bei der Erwärmung steigt. In

1) L. Cailletet u. E. Mathias, Compt. rend. **104.** p. 1563. 1887.

diesem zweiten Falle würde sich die Gewichtsconcentration der Flüssigkeit um wenig ändern, weil wenige Molecüle verdampfen. Gehen wir nun von dieser Annahme zur entgegengesetzten über und denken wir, bei der Verdampfung gehe immer die richtige Concentration auch in Dampf über, d. h. in jedem Moment sei die Concentration in Gewichtsprocenten in Dampf und Flüssigkeit dieselbe, dann wird die Concentration der flüssigen Lösung unabhängig sein von der Quantität der Flüssigkeit überhaupt. Nur für diesen Fall würden die Werte $Wd$, Widerstand $\times$ Dichte, Zahlen sein, die unabhängig wären von der Ausdehnung; sie bezögen sich auf dieselbe Anzahl der Molecüle zwischen den Elektroden.

Dieser Fall tritt aber in der Natur nicht ein, sondern wir werden ein complicirtes unbekanntes Gesetz haben, nach dem sich die gelöste Substanz auf Dampf und Flüssigkeit verteilt. Die Wirklichkeit wird stets zwischen den beiden Annahmen liegen. Bei den niederen Temperaturen werden wir angenähert die erste Annahme machen können, wir werden also eine Concentrirung oder eine Verdünnung in der Flüssigkeit haben, je nachdem der Meniscus steigt oder fällt. Bei höheren Temperaturen wird die Löslichkeit im Dampf sich relativ steigern und beim kritischen Punkt ist die Verteilung im ganzen Gefäss dieselbe. Demnach werden während der Erwärmung in der Lösung Concentrationsunterschiede eintreten, die sich nicht berechnen lassen; man bedenke auch noch, dass sich das Dampfvolumen bei steigendem Meniscus verkleinert, bei sinkendem vergrössert. Diese Ueberlegung zeigt, dass durch die unbekannte Löslichkeit der Salze im Dampfe die Zahlen etwas beeinträchtigt sein werden. Der genannte Einfluss ist am kleinsten, wenn das Dampfvolumen möglichst klein gewählt wird. Bei zugeschmolzenen Gefässen ist das kleinste Dampfvolumen dadurch charakterisirt, dass der Meniscus beim kritischen Punkt gerade oben im Gefäss verschwindet. Dadurch, dass die passende Menge $SO_2$ eingefüllt wurde, wurde es erreicht, dass der Meniscus stets sehr hoch, wenige Millimeter unter dem oberen Ende verschwand. Gefässe, in welchen der Meniscus mit steigender Temperatur sank, wurden zu messenden Zwecken nicht verwendet.

Hier möchte ich noch beifügen, dass das Experiment wohl

auch in dieser Hinsicht einwandsfrei angestellt werden kann; man muss nur dafür sorgen, dass in jedem Moment der Messung das Dampfvolumen Null ist. Dies schien mir möglich zu sein mit dem Cailletet'schen Gasverdichtungsapparat, mit dem man immer so weit comprimirte, dass das verdichtete Gas oben anstiesse. Wenn die Elektroden passend eingeschmolzen wären, so liesse sich die Messung wohl ausführen. Da sich aber bei meinen Messungen herausstellte, dass ein Umschütteln und Umkippen des Widerstandsgefässes erforderlich ist, so ging ich einstweilen nicht zu der immerhin etwas complicirten Anordnung über.

Ein fernerer Umstand, der für die absoluten Werte noch von bedenklicherem Einfluss ist, besteht in der teilweisen Zersetzung einzelner Elektrolyte bei den hohen Temperaturen. Dieselbe giebt sich daran zu erkennen, dass beim Erwärmen und Abkühlen nicht dieselben Werte erhalten werden und dass man nicht auf den Anfangswiderstand zurückkommt. Inwieweit diese Zersetzungen bleibend sind oder allmählich bei den tiefen Temperaturen wieder zurückgehen, ist schwer zu entscheiden und bedürfte weitgehender Messungen. Bei den gefärbten Lösungen erkennt man die Zersetzung auch an der Farbenänderung, worüber weiter unten noch berichtet ist. Immerhin scheinen die Aenderungen meistens nicht so gross zu sein, dass sie den richtigen Verlauf durch die Temperaturänderung verdecken und ich möchte überhaupt mehr auf den Gang der Curven wie auf die absoluten Zahlen Wert legen.

Von den Lösungen wurden vier genauer durchgemessen, nämlich Jodnatrium, Jodkalium, Bromkalium und Chlorkalium. Da die Umrechnung auf die gleiche Anzahl Molecüle gewisser Annahmen nicht ganz entbehrt, so will ich nicht unterlassen, auch einige Originalzahlen wiederzugeben. Die Werte beziehen sich auf die erste Beobachtungsreihe mit Ausnahme von Jodkalium, wo die erste Beobachtungsreihe durch ein Missgeschick unterbrochen wurde. Die Zahlen finden sich in Tab. I bis IV.

Ausserdem habe ich alle Messungen graphisch aufgetragen, d. h. die Logarithmen der Widerstände als Function der Temperatur und eine Curve so durchgelegt, dass sie sich den Punkten möglichst anschliesst. Durch graphische Interpolation habe ich dann die Logarithmen der Widerstände von 100°

bis zur kritischen Temperatur von 5 zu 5° C. abgelesen, d
dann den entsprechenden Logarithmus der Dichte, auch g
phisch interpolirt, addirt. Die weiteren Tabellen V bis V
geben dann die Werte für $K = C/Wd$ und $\log K$, wo $C$
Widerstandscapacität, $W$ den Widerstand und $d$ das specifis
Gewicht darstellen.

Für die graphische Darstellung wurde der Logarithı
genommen, weil die Function selbst zu beschleunigt wäc
und in zu grossen Grenzen variirt.

## Tabelle I.

### Jodnatrium in schwefliger Säure.

Concentration 1,6 Proc. nach Gewicht. Die Lösung zeigt eine rote F
bung, die mit zunehmender Temperatur zunimmt. Bei ca. 30° C. ist
Lösung gesättigt. Die Widerstandsmessungen wurden zum Teil
Telephon, zum Teil mit Gleichstrom und Wiedemann'schem Galva
meter mit verschiedenen Spannungen, 1,15, 60 und 74 Volt, ausgefül
Von den beiden Versuchsreihen zeigt die zweite überall etwas höh
Werte. Dies sowohl, wie die zunehmende Intensität der Farbe wei
auf eine Zersetzung hin.

| Temperatur | Widerstand | Temperatur | Widerstand |
|---|---|---|---|
| 17 | 225 | 144 | 117000 |
| 35 | 233 | 146 | 156000 |
| 71 | 325 | 147 | 168000 |
| 80 | 500 | 148 | 345000 |
| 93 | 880 | 148,2 | 36700[illegible] |
| 101 | 1 500 | 149 | 3980[illegible] |
| 111 | 3 400 | 150 | 407[illegible] |
| 119 | 8 430 | 151 | 45[illegible] |
| 121 | 10 700 | 152 | 4[illegible] |
| 123 | 13 600 | 153 | [illegible] |
| 131 | 35 700 | 155 | [illegible] |
| 132,5 | 39 100 | 156 | [illegible] |
| 134 | 45 000 | 157 | [illegible] |
| 136 | 54 700 | 158 | [illegible] |
| 140 | 82 10[illegible] | [illegible] K. T. | [illegible] |
| 142 | 9[illegible] | | |

## Tabelle II.

### Jodkalium in schwefliger Säure.

**Concentration 1,4 Proc. nach Gewicht. Die rote Farbe der Lösung wird beim Erwärmen dunkler. Bei Zimmertemperatur ist alles gelöst. Nach oftmaligem Erwärmen scheiden sich bei Zimmertemperatur wenige feine Nadeln aus. Die Messungen sind alle mit Gleichstrom gemacht; die elektromotorischen Kräfte waren 1,00, 37,6 und 74,5 Volt. Auch hier zeigen die späteren Versuchsreihen höhere Werte. Unregelmässigkeiten treten bei 140—150° C. ein.**

| Temperatur | Widerstand $10^2\ \Omega$ | Temperatur | Widerstand $10^2\ \Omega$ |
|---|---|---|---|
| 18 | 321 | 149 | 14 200 |
| 58 | 181 | 150 | 15 200 |
| 87 | 151 | 151 | 17 700 |
| 95 | 219 | 152 | 19 300 |
| 100 | 482 | 153 | 23 100 |
| 104 | 689 | 154 | 24 500 |
| 120 | 1 930 | 154,5 | 26 600 |
| 124 | 3 210 | 155 | 32 700 |
| 130 | 4 820 | 156 K. T. | 142 000 |
| 131 | 6 710 | 157 | 158 000 |
| 133 | 7 330 | 158 | 164 000 |
| 143 | 8 260 | 159 | 178 000 |
| 145 | 8 950 | | |
| 146 | 12 200 | | |
| 147 | 13 300 | | |

Die Widerstandscapacität $C = 5{,}93$.

Die Zahlen zeigen ein Minimum des Widerstandes bei ungefähr 90° C. Bei allen 4 Versuchsreihen liegt es an derselben Stelle im Mittel bei 87°.

## Tabelle III.

### Bromkalium in schwefliger Säure.

Concentration 1,2 Proc. Die Abkühlungscurve ist der Erwärmungscurve fast genau parallel. Die Zersetzung ist hier sehr gering, aber doch bemerkbar, indem der Anfangswiderstand nicht wieder erreicht wird. Die Lösung ist anfangs fast farblos, wird beim Erhitzen hellgelb gefärbt, was nach der Abkühlung nicht mehr ganz verschwindet. Die elektromotorischen Kräfte, mit denen gemessen wurde, betrugen 1,12 und 76,5 Volt.

| Temperatur | Widerstand | Temperatur | Widerstand |
|---|---|---|---|
| 20 | 1 490 | 131 | 133 000 |
| 40 | 2 460 | 135 | 160 000 |
| 48 | 3 700 | 143 | 420 000 |
| 57 | 5 250 | 145 | 430 000 |
| 62 | 6 150 | 148 | 620 000 |
| 83 | 16 200 | 151 | 906 000 |
| 98 | 28 700 | 152 | 1 110 000 |
| 100 | 33 100 | 153 | 1 400 000 |
| 104 | 40 600 | 155 | 2 880 000 |
| 122 | 91 400 | 156 K. T. | 4 370 000 |
| | | 157,5 | 4 650 000 |

Die Widerstandscapacität $C = 1,20$.

## Tabelle IV.

### Chlorkalium in schwefliger Säure.

Concentration 0,47 Proc. Die Löslichkeit ist eine sehr geringe und ein Teil des Salzes ist nicht gelöst. Der Widerstand entspricht immer einer gesättigten Lösung. Die Löslichkeit nimmt mit zunehmender Temperatur wenig zu. Gemessen wurde mit 30 und 76,5 Volt.

| Temperatur | Widerstand $10^2\ \Omega$ | Temperatur | Widerstand $10^2\ \Omega$ |
|---|---|---|---|
| 18 | 288 | 133 | 3 680 |
| 40 | 434 | 139 | 5 210 |
| 50 | 592 | 146 | 7 850 |
| 77 | 930 | 148 | 10 700 |
| 91 | 1 160 | 152 | 16 800 |
| 107 | 1 480 | 153,5 | 27 000 |
| 116 | 2 280 | 154,5 | 39 700 |
| 124 | 2 800 | 155 | 182 000 |
| 129 | 3 460 | 155,5 K. T. | 310 000 |

Die Widerstandscapacität $C = 1,50$.

**Vor der Besprechung will ich gleich die weiteren Tabellen folgen lassen, die, wie oben angegeben, berechnet sind.**

## Tabelle V.

### Jodnatrium.

| Temperatur | log $W$ | log $d$ | log $K$ = log $\frac{C}{Wd}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 2,415 | 0,14 | 7,65 − 10 | 4,5 . 10⁻⁸ |
| 100 | 3,14 | 0,05 | 7,01 − 10 | 1,0 . 10⁻⁸ |
| 105 | 3,33 | 0,04 | 6,81 − 10 | 6,5 . 10⁻⁴ |
| 110 | 3,57 | 0,03 | 6,60 − 10 | 4,0 . 10⁻⁴ |
| 115 | 3,79 | 0,02 | 6,39 − 10 | 2,5 . 10⁻⁴ |
| 120 | 4,01 | 0,01 | 6,18 − 10 | 1,5 . 10⁻⁴ |
| 125 | 4,24 | 9,99 − 10 | 5,97 − 10 | 9,3 . 10⁻⁵ |
| 130 | 4,48 | 9,98 − 10 | 5,74 − 10 | 5,5 . 10⁻⁵ |
| 135 | 4,71 | 9,96 − 10 | 5,53 − 10 | 3,4 . 10⁻⁵ |
| 140 | 4,97 | 9,94 − 10 | 5,29 − 10 | 2,0 . 10⁻⁵ |
| 145 | 5,24 | 9,92 − 10 | 5,04 − 10 | 1,1 . 10⁻⁵ |
| 150 | 5,65 | 9,88 − 10 | 4,67 − 10 | 4,7 . 10⁻⁶ |
| 155 | 5,90 | 9,86 − 10 | 4,44 − 10 | 2,8 . 10⁻⁶ |
| 156 | 5,99 | 9,85 − 10 | 4,36 − 10 | 2,3 . 10⁻⁶ |
| 157 | 6,10 | 9,83 − 10 | 4,27 − 10 | 1,8 . 10⁻⁶ |
| 158 | 6,28 | 9,80 − 10 | 4,12 − 10 | 1,3 . 10⁻⁶ |
| 158,5 | 6,45 | 9,77 − 10 | 3,98 − 10 | 9,6 . 10⁻⁷ |
| 159 K. T. | 6,75 | 9,70 − 10 | 3,65 − 10 | 4,5 . 10⁻⁷ |

## Tabelle VI.

### Jodkalium.

| Temperatur | log $W$ | log $d$ | log $K$ = log $\frac{C}{Wd}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|
| 18 | 4,51 | 0,14 | 6,12 − 10 | 1,33 . 10⁻⁴ |
| 100 | 4,69 | 0,05 | 6,03 − 10 | 1,1 . 10⁻⁴ |
| 105 | 4,83 | 0,04 | 5,90 − 10 | 8,0 . 10⁻⁵ |
| 110 | 5,01 | 0,03 | 5,73 − 10 | 5,4 . 10⁻⁵ |
| 115 | 5,12 | 0,02 | 5,63 − 10 | 4,2 . 10⁻⁵ |
| 120 | 5,26 | 0,01 | 5,50 − 10 | 3,2 . 10⁻⁵ |
| 125 | 5,41 | 9,99 − 10 | 5,37 − 10 | 2,4 . 10⁻⁵ |
| 130 | 5,55 | 9,98 − 10 | 5,24 − 10 | 1,7 . 10⁻⁵ |
| 135 | 5,69 | 9,96 − 10 | 5,12 − 10 | 1,3 . 10⁻⁵ |

## Tabelle VI (Fortsetzung).

| Temperatur | log $W$ | log $d$ | $\log K = \log \frac{C}{W d}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|
| 140 | 5,83 | 9,94 − 10 | 5,00 − 10 | $1{,}0 . 10^{-5}$ |
| 145 | 5,98 | 9,92 − 10 | 4,87 − 10 | $7{,}4 . 10^{-6}$ |
| 150 | 6,18 | 9,88 − 10 | 4,71 − 10 | $5{,}1 . 10^{-6}$ |
| 151 | 6,22 | 9,87 − 10 | 4,68 − 10 | $4{,}8 . 10^{-6}$ |
| 152 | 6,27 | 9,86 − 10 | 4,64 − 10 | $4{,}3 . 10^{-6}$ |
| 153 | 6,34 | 9,85 − 10 | 4,58 − 10 | $3{,}8 . 10^{-6}$ |
| 154 | 6,44 | 9,83 − 10 | 4,50 − 10 | $3{,}2 . 10^{-6}$ |
| 155 | 6,70 | 9,80 − 10 | 4,27 − 10 | $1{,}9 . 10^{-6}$ |
| 155,5 | 6,96 | 9,77 − 10 | 4,04 − 10 | $1{,}1 . 10^{-6}$ |
| 156 K. T. | 7,15 | 9,70 − 10 | 3,92 − 10 | $8{,}3 . 10^{-7}$ |
| 159 | 7,23 | 9,70 − 10 | 3,84 − 10 | $6{,}9 . 10^{-7}$ |

## Tabelle VII.

### Bromkalium.

| Temperatur | log $W$ | log $d$ | $\log K = \log \frac{C}{W d}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 3,17 | 0,14 | 6,67 − 10 | $4{,}7 . 10^{-4}$ |
| 100 | 4,57 | 0,05 | 5,46 − 10 | $2{,}9 . 10^{-5}$ |
| 105 | 4,61 | 0,04 | 5,43 − 10 | $2{,}7 . 10^{-5}$ |
| 110 | 4,69 | 0,03 | 5,36 − 10 | $2{,}3 . 10^{-5}$ |
| 115 | 4,79 | 0,02 | 5,28 − 10 | $1{,}9 . 10^{-5}$ |
| 120 | 4,89 | 0,01 | 5,18 − 10 | $1{,}5 . 10^{-5}$ |
| 125 | 4,99 | 9,99 − 10 | 5,10 − 10 | $1{,}3 . 10^{-5}$ |
| 130 | 5,09 | 9,98 − 10 | 5,01 − 10 | $1{,}0 . 10^{-5}$ |
| 135 | 5,22 | 9,96 − 10 | 4,90 − 10 | $8{,}0 . 10^{-6}$ |
| 140 | 5,39 | 9,94 − 10 | 4,75 − 10 | $5{,}6 . 10^{-6}$ |
| 145 | 5,61 | 9,92 − 10 | 4,55 − 10 | $3{,}6 . 10^{-6}$ |
| 150 | 5,88 | 9,88 − 10 | 4,32 − 10 | $2{,}1 . 10^{-6}$ |
| 151 | 5,94 | 9,87 − 10 | 4,27 − 10 | $1{,}9 . 10^{-6}$ |
| 152 | 6,03 | 9,86 − 10 | 4,19 − 10 | $1{,}6 . 10^{-6}$ |
| 153 | 6,14 | 9,85 − 10 | 4,09 − 10 | $1{,}2 . 10^{-6}$ |
| 154 | 6,27 | 9,83 − 10 | 3,98 − 10 | $9{,}6 . 10^{-7}$ |
| 155 | 6,44 | 9,80 − 10 | 3,84 − 10 | $6{,}9 . 10^{-7}$ |
| 155,5 | 6,53 | 9,77 − 10 | 3,78 − 10 | $6{,}0 . 10^{-7}$ |
| 156 K. T. | 6,65 | 9,70 − 10 | 3,72 − 10 | $5{,}2 . 10^{-7}$ |

## Tabelle VIII.

### Chlorkalium.

| Temperatur | log $W$ | log $d$ | $\log K = \log \frac{C}{W d}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|
| 18 | 4,46 | 0,14 | 5,59 − 10 | $3{,}9 \cdot 10^{-5}$ |
| 100 | 5,10 | 0,05 | 5,03 − 10 | $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ |
| 105 | 5,16 | 0,04 | 4,98 − 10 | $9{,}5 \cdot 10^{-6}$ |
| 110 | 5,23 | 0,03 | 4,92 − 10 | $8{,}3 \cdot 10^{-6}$ |
| 115 | 5,29 | 0,02 | 4,86 − 10 | $7{,}2 \cdot 10^{-6}$ |
| 120 | 5,38 | 0,01 | 4,79 − 10 | $6{,}2 \cdot 10^{-6}$ |
| 125 | 5,46 | 9,99 − 10 | 4,73 − 10 | $5{,}4 \cdot 10^{-6}$ |
| 130 | 5,54 | 9,98 − 10 | 4,66 − 10 | $4{,}6 \cdot 10^{-6}$ |
| 135 | 5,63 | 9,96 − 10 | 4,59 − 10 | $3{,}9 \cdot 10^{-6}$ |
| 140 | 5,73 | 9,94 − 10 | 4,51 − 10 | $3{,}2 \cdot 10^{-6}$ |
| 145 | 5,87 | 9,92 − 10 | 4,39 − 10 | $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ |
| 150 | 6,09 | 9,88 − 10 | 4,21 − 10 | $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ |
| 151 | 6,15 | 9,87 − 10 | 4,16 − 10 | $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ |
| 152 | 6,22 | 9,86 − 10 | 4,10 − 10 | $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ |
| 153 | 6,31 | 9,85 − 10 | 4,02 − 10 | $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ |
| 154 | 6,44 | 9,82 − 10 | 3,92 − 10 | $8{,}3 \cdot 10^{-7}$ |
| 155 | 6,84 | 9,77 − 10 | 3,57 − 10 | $3{,}7 \cdot 10^{-7}$ |
| 155,5 K. T. | 7,49 | 9,70 − 10 | 2,99 − 10 | $9{,}7 \cdot 10^{-8}$ |

Aus den Zahlen ersieht man, dass die Lösungen alle mit zunehmender Temperatur eine abnehmende Leitfähigkeit aufweisen und zwar ausser bei BrK schon von Zimmertemperatur an. Die Leitfähigkeit sinkt rund auf den tausendsten Teil beim Erwärmen von 20° bis zur kritischen Temperatur. Zur Uebersicht sind die Zahlen aus Tab. V bis VIII in Curven aufgetragen und zwar, da $K$ eine zu beschleunigende Function ist, log $K$ als Function der Temperatur (Fig. 3). Man erkennt, dass bis ca. 140° log $K$ der Temperatur annähernd proportional abnimmt; gegen die kritische Temperatur hin wird die Abnahme des Leitvermögens sehr bedeutend, während oberhalb derselben die Leitfähigkeit zwar weiter abnimmt, aber in viel geringerem Maasse. Dieser Verlauf zeigte sich nicht nur bei den vier genannten Lösungen, sondern bei vielen an-

deren, die nur qualitativ untersucht worden sind, wie $CuSO_4$ $PbCl_2$, $AgCl$, $Cu_2J_2$, $BrNa$, $NaCl$ etc. Die Concentratione

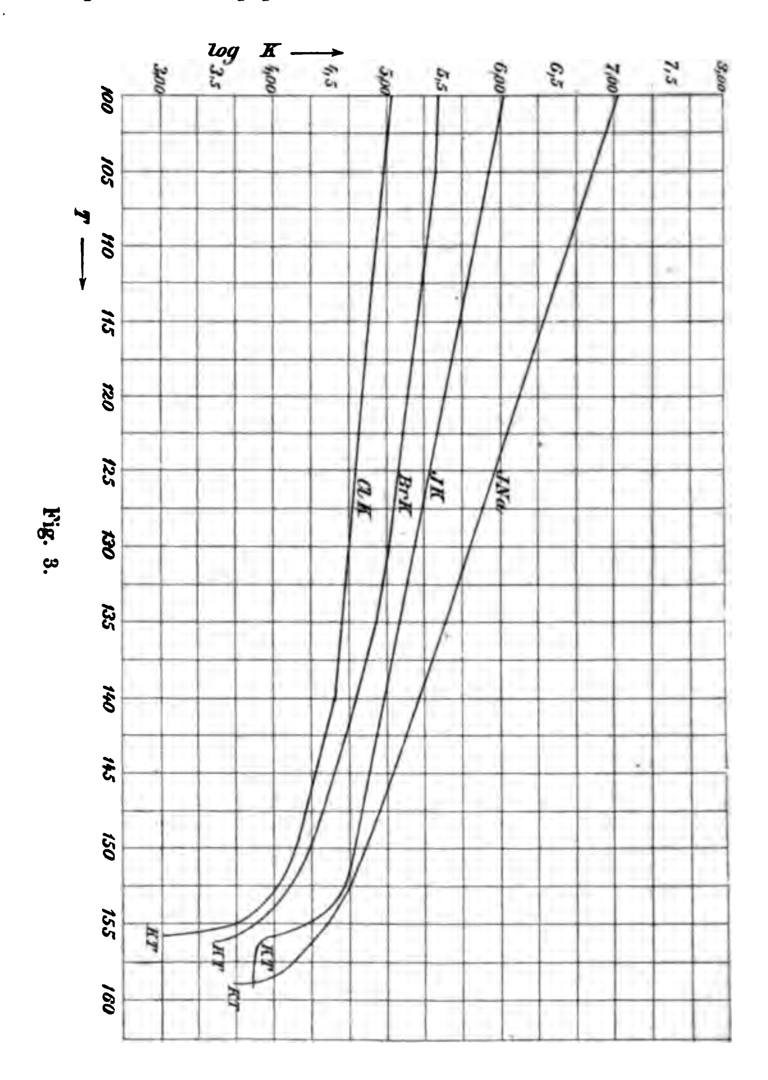



Fig. 3.

der Lösungen waren willkürliche; weitere Untersuchungen si nötig, um diesen Einfluss festzustellen. Die Grösse der A derung übersieht man am besten aus den

**Temperaturcoefficienten.**

Da die Leitfähigkeiten abnehmen, sind die Temperaturcoefficienten negativ. Nur bei Jodkalium ist in dem untersuchten Intervall 18—160° zwischen 18 und 87° eine Zunahme zu beobachten. Ich berechnete die Coefficienten zwischen 100 und 140° unter der Annahme, dass in diesem Intervall die Aenderung linear erfolgt, eine Annahme, die aber nicht zutreffend ist. Ich setze also

$$K_{140} = K_{100}(1 + C' t),$$

woraus

$$C'_{100} = \frac{K_{140} - K_{100}}{t} \frac{1}{K_{100}},$$

wo $t$ die Temperaturdifferenz darstellt.

| | |
|---|---|
| KCl | $C'_{100} = -0{,}018$ |
| KBr | $C'_{100} = -0{,}020$ |
| KJ | $C'_{100} = -0{,}023$ |
| NaJ | $C'_{100} = -0{,}024$ |

Die Coefficienten betragen rund 2 Proc.

Berechnet man aber zwischen der kritischen und einer etwa 1—1,5° tiefer liegenden Temperatur die $C'$, so findet man

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| KCl | aus | $K_{154}$ | und | $K_{155,5}$ | $C'_{154} = -0{,}59$ |
| KBr | „ | $K_{155}$ | „ | $K_{156}$ | $C'_{155} = -0{,}25$ |
| KJ | „ | $K_{155}$ | „ | $K_{156}$ | $C'_{155} = -0{,}56$ |
| NaJ | „ | $K_{158}$ | „ | $K_{159}$ | $C'_{158} = -0{,}65$ |

Wenn auch diese Zahlen keine grosse Genauigkeit beanspruchen können, weil die Temperaturbestimmung nicht genau genug ist, so zeigen sie doch den eminenten Unterschied gegen die obigen.

Endlich mögen noch zum vollen Vergleich die Coefficienten oberhalb der kritischen Temperatur gegeben werden, soweit die Messungen eine Berechnung gestatten.

| | | |
|---|---|---|
| JK . . . . . . . | $C' = -0{,}033$ | (3° über die krit. Temp. erwärmt), |
| KBr . . . . . . . | $C' = -0{,}15$ | (3° „ „ „ „ „ ), |
| KBr . . . . . . . | $C' = -0{,}13$ | (2° „ „ „ „ „ ), |
| BrNa (1,3 proc. Lösung) | $C' = -0{,}083$ | (3° „ „ „ „ „ ). |

Dass die Coefficienten wirklich sehr viel kleiner bleiben wie gerade unterhalb der kritischen Temperatur, ist mit einer Kupferjodürlösung noch festgestellt worden. Vor der kritischen Temperatur stieg der Widerstand in der typischen Weise sehr stark an. Während der Erwärmung um 15° über die kritische

Temperatur war die Aenderung kaum messbar und betrug nur wenige Procente. Wollte man den Verlauf noch weiter verfolgen, so müsste man die Leitfähigkeit des Glases berücksichtigen.

### Theoretische Betrachtungen.

Die Temperaturfunction der Leitfähigkeit ist von Arrhenius[1]) folgendermaassen berechnet worden.

Er setzt voraus, dass sich die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur infolge zweier Umstände ändert; einmal weil die Reibung der Ionen und zweitens weil der Dissociationsgrad geändert wird. Für die Reibung der Ionen nimmt er eine lineare Function an, während er für die Dissociation festsetzt, dass sie sich einer Exponentialfunction fügt, indem er setzt $\Delta_t = A e^{-bt}$, wo $\Delta_t$ den Dissociationsgrad bei der Temperatur $t$, $A$ und $b$ Constanten vorstellen. Demnach erhält er für die Leitfähigkeit $\lambda_t$ bei der Temperatur $t$

$$\lambda_t = A e^{-bt}(1 + \alpha t).$$

Hierin bezeichnet $\alpha$ den Temperaturcoefficienten des Leitvermögens für unendliche Verdünnung.

Betrachten wir die Gestalt der Curven von $\lambda$ als Function der Temperatur, so zeigt die Formel, dass die Curven ein Maximum besitzen für $(1 + \alpha t) b = \alpha$.

Differentiiren wir die Gleichung zweimal nach $t$, so finden wir die Bedingung für einen Inflexionspunkt

$$(1 + \alpha t) b = 2\alpha.$$

Die Temperatur für das Maximum ist

$$t_m = \frac{1}{b} - \frac{1}{\alpha}.$$

Die Temperatur für den Inflexionspunkt

$$t_i = \frac{2}{b} - \frac{1}{\alpha}.$$

Für $t = \infty$ wird $\lambda = 0$.

Wir sehen hieraus, dass der Inflexionspunkt immer einer höheren Temperatur angehört wie das Maximum. Betrachten wir aber die von Arrhenius aus den Constanten $\alpha$ und $b$ für das Maximum berechneten Zahlen, so liegen dieselben meistens sehr hoch, oft über der kritischen Temperatur des Wassers. Es sollte also

1) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 96. 1889.

diesen theoretischen Betrachtungen nach keine Unregelmässigkeit beim Uebergang in den kritischen Zustand eintreten dürfen.

Für den von mir untersuchten Elektrolyten $SO_2$ wird die Gleichung nicht so einfacher Natur, jedenfalls genügen die Annahmen der beiden Constanten nicht. Es scheint mir deshalb fraglich, ob es erlaubt ist, auch bei wässerigen Lösungen über ein solches Temperaturintervall zu extrapoliren. Die neuerdings von E. Franklin und Ch. A. Kraus[1]) untersuchten Lösungen in flüssigem Ammoniak scheinen keine besonderen Unregelmässigkeiten aufzuweisen, doch sind die Messungen bei der kritischen Temperatur jedenfalls stark beeinflusst, weil die Gefässe nicht umgeschüttelt wurden. Die Messungen bedürfen in dieser Beziehung einer Bestätigung.

Betrachtet man die Curven für $SO_2$ als Elektrolyt, so drängt sich die Frage auf, durch welchen Factor wird von der kritischen Temperatur die Leitfähigkeit so bedeutend herabgedrückt. Diese Frage steht einstweilen offen.

Der starke Anstieg bis zum Uebergang in den gasförmigen Zustand lässt vielleicht auch an die Druckänderung denken. Es erscheint allerdings nach den Beobachtungen, die über den Einfluss des Druckes auf das Leitvermögen wässeriger Lösungen angestellt sind, sehr unwahrscheinlich, dass der Druck eine so erhebliche Vermehrung des Widerstandes hervorbrächte, während nach J. Fanjung[2]) gerade das entgegengesetzte bei Wasser als Lösungsmittel eintritt.

Bevor über die Frage entschieden werden kann, wird es sich der Mühe lohnen, nicht nur die Widerstandsänderung, sondern auch die Aenderung der Dielektricitätsconstanten zu untersuchen.[3]) Es wird dies ein charakteristischer Fall sein, um die Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Dielektricitätsconstanten zu prüfen. Diesbezügliche Messungen werden im hiesigen physikalischen Institut unternommen.

### Wässerige Lösungen.

Da die wässerigen Lösungen von ganz besonderem Interesse sind, so suchte ich einige Versuche bei hohen Tempera-

1) E. Franklin u. Ch. A. Kraus, Amer. chem. Journ. **24.** p. 83. 1900.

2) J. Fanjung, Zeitschr. f. phys. Chem. **14.** p. 673. 1894.

3) Vgl. W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **13.** p. 531. 1894.

turen damit anzustellen, allein ich überzeugte mich bald, dass es unmöglich ist, in Glasgefässen bis zur kritischen Temperatur des Wassers zu gelangen. Einige Messungen mit Kupfersulfat und Kupferchloridlösungen bestätigten die Resultate von Sack[1]) und Holland[2]) bezüglich des Maximums des Leitvermögens. Dabei kam ich zur Ueberzeugung, dass genaue Messungen ungeheuer erschwert sind durch die Löslichkeit des Glases. Die genannten Lösungen zeigten zuerst eine zunehmende Leitfähigkeit bis zu einem Maximum, dann ein geringes Abnehmen, und dann von neuem weitere rasche Zunahme. Die zweite Zunahme rührt von der Löslichkeit des Glases her. Verfolgte ich den Verlauf weiter, so fand ich, dass, gleichgültig von welchem Elektrolyten ich ausging, der Widerstand immerzu abnahm. Die Gefässe platzten stets zwischen 200 und 300° C. Die Glassplitter waren mit einer dicken weissen Kruste überzogen, Silikate, die beim Verdampfen wieder ausgeschieden waren; je höher die Temperatur gewesen war, um so dicker war der Ueberzug. Einmal ist es mir gelungen, das Leitfähigkeitsmaximum zu erreichen. Ein Gefäss mit 0,01 normal KCl mit einem Anfangswiderstand von 4300 $\Omega$ bei 20° wurde im Luftbade langsam erwärmt und dabei von Zeit zu Zeit auf seinen Widerstand geprüft. Derselbe sank bis 130 $\Omega$. Man liess das Gefäss sich abkühlen bis 20°; der Widerstand betrug nur noch 420 gegen 4300 $\Omega$ zu Beginn des Versuches. Eine zweite Erwärmung gab folgende Widerstände:

400 120 100 95 90 85 80 70 65 60 55 50 45.

Dieser Widerstand von 45 $\Omega$ blieb trotz weiteren Erhitzens längere Zeit constant. Die Flamme wurde jetzt bedeutend grösser gestellt, nun nahm aber der Widerstand zu bis zu 55 $\Omega$. Eine heftige Explosion machte dem Experiment ein Ende. Eine ungefähre Temperaturbestimmung, die nachträglich so gut wie möglich ausgeführt wurde, ergab als Endtemperatur ca. 310° C. Die Menge des gelösten Glases war sehr bedeutend gewesen. Die grösseren Glassplitter waren mit einer 0,2—0,3 mm dicken weissen Kruste überzogen. Hieraus geht deutlich hervor, dass quantitative Versuche in dieser

1) P. Sack, Wied. Ann. **43.** p. 212. 1891.
2) R. J. Holland, Wied. Ann. **50.** p. 349. 1893.

Richtung ganz unmöglich sind. Der Elektrolyt war in diesem Falle complicirt zusammengesetzt (KCl, Glas, irgend welche Silikate) und wies bei diesen hohen Temperaturen einen negativen Temperaturcoefficienten auf.

### Die kritische Temperatur der schwefligen Säure.

Die Feststellung der kritischen Temperatur konnte mit grosser Genauigkeit dadurch erreicht werden, dass während der Galvanometerbeobachtung das Gefäss umgeschüttelt wurde. Befand man sich unter dem absoluten Siedepunkt, so schwankte die Galvanometernadel während des Schüttelns stark hin und her, weil die Flüssigkeitsmenge zwischen den Elektroden sich veränderte. Sowie man aber den kritischen Punkt erreicht hatte, so war die Lage des Gefässes gleichgültig, die Galvanometerablenkung war constant. Diese Erscheinung ist auffallend scharf und die Temperatur kann nicht annähernd so sicher bestimmt werden.

Die kritische Temperatur wird beeinflusst durch das Salz sowohl wie durch Beimengung von indifferenten Gasen. Ersteres erhöht, letzteres erniedrigt dieselbe, jedenfalls ist aber bei meinen Gefässen die Wirkung des Salzes bedeutender wie die der geringen Luftmenge. Die niedrigste kritische Temperatur hatte die Lösung von KCl, nämlich 155,5, d. h. mit der Correctur wegen des herausragenden Fadens 157,1° C Vergleichen wir diese Zahl mit den Bestimmungen anderer Beobachter an reiner schwefliger Säure:

| | |
|---|---|
| Sajotschewski[1]) | 155,4 |
| Ladenburg[2]) | 159 |
| Dirou[3]) | 157 |
| Clark[4]) | 157 |
| Schuck[5]) | 155 |
| Cailletet und Mathias[6]) | 155 |
| Mittel: | 156,6 |

1) W. Sajotschewski, Beibl. **3.** p. 741. 1879.
2) A. Ladenburg, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **11.** p. 818. 1878.
3) Dirou, Ann. chim. phys. **56.** p. 221. 1859.
4) Th. Clark, Phil. Mag. **10.** p. 149. 1880.
5) K. Schuck, Beibl. **6.** p. 86. 1882.
6) L. Cailletet u. E. Mathias, Compt. rend. **104.** p. 1563. 1887.

so sehen wir, dass der Mittelwert 156,6 um nur 0,5° abweicht von dem der KCl-Lösung und zwar wie zu erwarten ist, auch tiefer liegt.

Die höchste kritische Temperatur, die ich abgelesen habe, war 168° C.; das Gefäss enthielt aber zugleich etwas Wasser. Im allgemeinen war dieselbe nicht höher wie 160°.

### Die Farben der Lösungen.

Die in schwefliger Säure gelösten Jodsalze sind zum grössten Teil gefärbt, meistens rot, zum Teil auch gelblich. Es schien mir thunlich, die Absorptionsspectra zu untersuchen, da man nicht ohne weiteres wissen konnte, ob charakteristische Banden auftreten würden. Die Spectren zeigen aber meistens eine einseitige nach dem Violett hin zunehmende Absorption, zum Teil auch eine breite Bande.

Die spectrophotometrische Untersuchung wurde mit dem Glan'schen Instrument ausgeführt. Dabei diente mir als Lichtquelle ein Auerbrenner, vor dem eine Milchglasplatte aufgestellt war. Die Gefässe waren zum Teil meine Widerstandsgefässe, zum Teil Gefässe ohne Elektroden, aber auch cylinderförmig mit einem inneren Durchmesser von 8 mm. Dieselben wurden möglichst symmetrisch vor den Spalt gestellt. Bestimmt wurde für eine Anzahl Stellen im Spectrum das Verhältnis der Helligkeit des durchgegangenen Lichtes zu derjenigen des auffallenden, also $(i_d/i_a) = E$. Die Grösse ergiebt sich beim Spectrometer aus der Stellung des Nicols, bei der Gleichheit der Helligkeit beider Spectren eintritt und der Stellung, bei der das nicht geschwächte Spectrum verschwindet, indem

$$E = \frac{i_d}{i_a} = c \operatorname{cotg}^2(\alpha - \alpha_0),$$

wo $c$ noch eine Constante des Apparates ist, die von 1 wenig verschieden ist und leicht ermittelt werden kann.

Die Absorption $A$, das Verhältnis der absorbirten Lichtmenge zur auffallenden, lässt sich leicht finden:

$$A = 1 - E = \frac{i_a - i_d}{i_a}.$$

Stellen im Spectrum wurden durch eine projicirte Scala
nnt. Durch Aichen des Prismas fanden sich für die Stellen
nde Wellenlängen.

| Scala | Wellenlänge | Scala | Wellenlänge |
|---|---|---|---|
| 110 | 6575 | 180 | 4881 |
| 120 | 6203 | 190 | 4743 |
| 130 | 5889 D. | 200 | 4613 |
| 140 | 5627 | 210 | 4491 |
| 150 | 5408 | | |
| 160 | 5210 | | |
| 170 | 5035 | | |

Da die Gefässe alle denselben Durchmesser hatten, dürfen
ahlen wohl miteinander verglichen werden. Die Messungen
bei Zimmertemperatur gemacht und beziehen sich meistens
esättigte Lösungen.

Die Lösungen von NaJ, KJ, RbJ und $CaJ_2$ sind intensiv
lrot gefärbt; kühlt man sie weit genug ab, so werden
arblos und klar, während bei höherer Temperatur die
sität der Farbe zunimmt.

Natriumjodid, Kaliumjodid und Rubidiumjodid.

| Scala | NaJ | KJ | RbJ |
|---|---|---|---|
| | *A* | *A* | *A* |
| 110 | — | — | 0,545 |
| 120 | 0,545 | 0,578 | 0,629 |
| 130 | 0,829 | 0,837 | 0,783 |
| 140 | 0,805 | 0,947 | 0,901 |
| 150 | 0,805 | 0,947 | 0,983 |
| 160 | 0,937 | 1,000 | 0,983 |
| 170 | 0,999 | 1,000 | 0,998 |

Bleijodid.

| Scala | *A* | Scala | *A* |
|---|---|---|---|
| 120 | 0,000 | 150 | 0,771 |
| 130 | 0,191 | 160 | 0,847 |
| 140 | 0,540 | 170 | 0,871 |

Die Farbe ist in Gesamtheit Orange. Beim Abk
wird die Lösung farblos, wobei ein sehr feines Pulvei
geschieden wird ($PbJ_2$), das sich beim Erwärmen mom
wieder löst. Bei hoher Temperatur wird die Lösung dı
braun, fast schwarz.

### Cadmiumjodid.

Die Farbe ist rosa. Anfangs war die Lösung vollkoı
farblos; im Laufe der Zeit kam die Farbe zur Ersche
und wurde immer intensiver. Die Messung ist etwa 6 M
nach Herstellung der Lösung ausgeführt. Wird die Lı
abgekühlt, so wird sie farblos, aber beim Erwärmen wir
beim Abkühlen entstandene feine Niederschlag sofort v
gelöst.

| Scala | *A* | Scala | *A* |
|---|---|---|---|
| 120 | 0,101 | 190 | 0,9120 |
| 130 | 0,161 | 200 | 0,578 |
| 140 | 0,218 | 210 | 0,510 |
| 150 | 0,621 | 220 | 0,345 |
| 160. | 0,820 | 230 | 0,000 |
| 170 | 0,962 | 240 | 0,000 |
| 180 | 0,957 | | |

### Goldjodid.

Ein ähnliches Verhalten wie Cadmiumjodid zeigt
jodid, indem es auch anfänglich ganz farblos ist, aber
nach einigen Tagen eine schwache rosa Färbung aufwei

| Scala | *A* | Scala | *A* |
|---|---|---|---|
| 120 | 0,071 | 190 | 0,607 |
| 130 | 0,067 | 200 | 0,545 |
| 140 | 0,067 | 210 | 0,510 |
| 150 | 0,000 | 220 | 0,472 |
| 160 | 0,411 | 230 | 0,067 |
| 170 | 0,545 | | |
| 180 | 0,609 | | |

Nach dem äussersten Violett nimmt die Absorption v
ab, genau wie bei $CdJ_2$.

Aus den Absorptionsspectra glaube ich im allgemeinen schliessen zu müssen, dass die Salze in Lösung ein Absorptionsspectrum besitzen, das entweder den undissociirten Salzmolecülen oder den Ionen angehört. In den beiden letzten Fällen $CdJ_2$ und AuJ erscheint die Farbe erst nach längerer Zeit und ist demnach durch einen sesundären Process bedingt. Um zu entscheiden, ob die Farbe dem Jod angehört, untersuchte ich eine ganz verdünnte Jodlösung.

Jod.

| Scala | $A$ | Scala | $A$ | Scala | $A$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 110 | 0,295 | 150 | 0,433 | 190 | 0,802 |
| 120 | 0,295 | 160 | 0,716 | 200 | 0,705 |
| 130 | 0,131 | 170 | 0,793 | 210 | 0,578 |
| 140 | 0,000 | 180 | 0,830 | 220 | 0,295 |
| | | | | 230 | 0,100 |
| | | | | 240 | 0,000 |

Den Daten nach scheint es mir nicht zweifelhaft, dass bei $CdJ_2$ und AuJ die Farbe auf abgespaltenes Jod zurückzuführen ist.[1]) Siberjodid zeigt die Erscheinung nicht. Es ist wohl möglich, dass bei den Alkalijodiden dasselbe eintritt, allein daneben besteht noch eine Eigenfarbe. Die obigen Absorptionsspectra wären dann Spectren von zwei Farben, von denen die eine den undissociirten Molecülen oder den Ionen zukommt, während die andere dem durch Zersetzung abgeschiedenen Jod eigen ist. Diese Frage habe ich nicht weiter untersucht. Eine concentrirte Jodlösung ist dunkelviolett.

### Schluss.

Am Ende dieser Arbeit sei es mir noch gestattet, einen kurzen Rückblick auf die gewonnenen Ergebnisse zu thun.

Salzlösungen in reiner flüssiger schwefliger Säure sind Elektrolyte und bleiben es auch bei der Erwärmung im geschlossenen Gefäss bis über den absoluten Siedepunkt. Eine solche comprimirte Gaslösung hat also die Eigenschaft, die

1) Die Farbe ist offenbar dieselbe, wie die einer Jodlösung in Benzol.

Elektricität durch Ionen zu leiten, was die vorhandene Polarisation beweist. Ebenso verhalten sich überhitzte und gesättigte Dämpfe über einer Lösung. Die Temperaturcoefficienten sind negativ in dem untersuchten Intervall (20 bis 160° C.), mit Ausnahme von Jodkalium, welches bei ca. 90° das Maximum der Leitfähigkeit aufweist; dieselben nehmen aber nach der kritischen Temperatur hin sehr stark zu, um oberhalb wieder kleiner zu werden. In den Leitfähigkeitscurven giebt sich also die kritische Temperatur deutlich zu erkennen; damit soll nicht gesagt sein, dass an der Stelle eine Unstetigkeit vorhanden ist, jedenfalls aber ist die Curve sehr stark gekrümmt.

Für diese Lösungen kann die Arrhenius'sche Gleichung $\lambda = A e^{-bt}(1 + \alpha t)$ keine Anwendung finden bis zu Temperaturen, die der kritischen nahe liegen.

Bestimmt man das Leitvermögen im gesättigten Dampf, so findet man ein Maximum bei der kritischen Temperatur.

Einige Versuche mit wässerigen Lösungen zeigen die Unmöglichkeit von genauen Messungen infolge der grossen Löslichkeit des Glases bei hohen Temperaturen. Das Leitfähigkeitsmaximum einer wässerigen Glaslösung wurde unterhalb 310° C. gefunden.

Bonn, Physik. Inst. d. Univ., 9. März 1901.

(Eingegangen 12. März 1901.)

## 3. *Der Begriff des thermischen Verkehrs als Grundlage des zweiten thermodynamischen Hauptsatzes; von N. Schiller.*

Es ist kaum zu bestreiten, dass bei jedem thermischen Vorgange besondere Kennzeichen zu finden sind, die uns veranlassen, zweierlei Fälle voneinander zu unterscheiden: den Fall, wo wir das Vorhandensein eines Wärmeaustausches wischen verschiedenen Körpern constatiren, und den Fall, ro wir das Vorkommen jeglichen Wärmeüberganges verneinen. )araus entsteht der Begriff von der Wärme, als von einer 1essbaren Quantität. Die obenerwähnten Kennzeichen bestehen agegen in Aenderungen besonderer, von der Wärme verschiedener )uantitäten, die als *thermische Parameter* bezeichnet werden 1ögen. Durch die Werte der thermischen Parameter wird er thermische Zustand eines Körpers oder auch eines aus erschiedenen Körpern zusammengestellten Systems vollständig estimmt. Nimmt man nun die Umstände in Augenschein, e die Aenderungen der thermischen Parameter bedingen, so ommt man consequent zum folgenden Schlusse:

Wird die Aenderung des thermischen Zustandes (d. h. die enderung der thermischen Parameter) eines Körpers von der enderung des thermischen Zustandes eines anderen Körpers twendig begleitet, so bezeichnet man solch einen Vorgang s *Wärmeaustausch* zwischen den beiden Körpern.

Bleibt aber der thermische Zustand anderer Körper unhängig von den Aenderungen des gegebenen Körpers, so gt man aus, dass der letztere weder die Wärme aufnehme, ch dieselbe abgebe.

Um die Tragweite der oben angeführten Schlüsse zu verrten, muss man die Begriffe vom thermischen Zustande und n den thermischen Parametern präcisiren. Der thermische ıstand eines Körpers wird zuvörderst durch seine Temperatur stimmt. Es werde vorausgesetzt, dass der Begriff von der

Temperatur, als von einer messbaren Grösse, schon durch eine passende Definition gegeben sei.[1]) Was aber die Beziehung der Temperatur zu anderen messbaren Grössen betrifft, so lehrt uns die Erfahrung, dass in jedem Körper eine bestimmte Anzahl von Parametern zu finden ist, aus deren Werten die Temperatur des Körpers eindeutig sich berechnen lässt. Die erwähnten Parameter, die auch *Temperaturparameter* genannt werden mögen, müssen zugleich als thermische Parameter betrachtet werden, da dieselben zur Bestimmung des thermischen Zustandes beitragen. Die Functionalbeziehung, die die Temperatur mit den thermischen Parametern verbindet, stellt die Zustandsgleichung des gegebenen Körpers dar, und zwar in der Form:

$$t = \varphi(a_0, a_1, \dots a_k), \tag{1}$$

wobei $t$ die mittels beliebig gewählten Thermometers gemessene Temperatur, $a_0, a_1, \dots a_k$ die Temperaturparameter des betrachteten Körpers und $\varphi$ die der gewählten Temperatur-

1) Als unmittelbar gegeben müssen wir eigentlich die Reihe von Empfindungen betrachten, die wir voneinander unterscheiden können und die wir durch die Aussagen: kalt, warm, wärmer, weniger warm, heiss etc. bezeichnen. Die verschiedenen, von uns vorgestellten Zustände eines Körpers, die den oben erwähnten Bezeichnungen entsprechen, werden als *Temperaturen* des genannten Körpers bezeichnet. Da aber der Erfahrung gemäss die Temperaturänderungen eines Körpers durch die Aenderungen gewisser, mit dem Körper verbundener messbarer Grössen begleitet werden, so bietet sich die Möglichkeit, durch die numerischen Werte der letzteren Grössen die Temperaturen voneinander zu unterscheiden, d. h. dieselben zu messen. Das numerische Resultat der Messung wird auf die Weise dargestellt: Es sei eine Grösse $A$ beobachtet, die unter allen Umständen mit der Temperatur des Körpers eindeutig und stetig sich ändert; es seien $A$, $A_0$ und $A_{100}$ die Werte, die entsprechend die erwähnte Grösse bei der zu messenden Temperatur und bei den Temperaturen schmelzenden Eises und siedenden Wassers annimmt, so wird die dem Zustande $A$ entsprechende Temperatur durch die positive oder negative Zahl

$$t = \frac{A - A_0}{A - A_{100}} \cdot 100$$

dargestellt. Die Erfahrung belehrt uns weiter, dass es immer möglich ist, die Temperatur eines gegebenen Körpers gleich der der anderen Körper zu machen. Es genügt also deshalb, die Temperatur nur eines beliebig gewählten Körpers zu messen, um die Temperatur anderer Körper bestimmen zu können.

scale entsprechende Form der Functionalbeziehung bezeichnen. Da ausserdem die Temperatur jedes Körpers beliebiger Weise erhöht oder erniedrigt werden kann, so müssen die Temperaturparameter umkehrbar sein.

Man soll nun diejenigen Erfahrungsergebnisse sich vergegenwärtigen, die darauf hinweisen, unter welchen Umständen die voneinander unabhängigen Aenderungen der Temperaturparameter zu stande kommen. Es sei z. B. vorausgesetzt, dass nur für einen einzelnen Temperaturparameter die Möglichkeit vorhanden wäre, sich beliebig zu ändern, während die übrigen Parameter unverändert festgehalten werden; die Erfahrung belehrt uns dabei unablässig, dass die möglichen Aenderungen des genannten Parameters nur dann sich verwirklichen, wenn sie zugleich von Aenderungen irgend welcher Grössen abhängen, die entweder in demselben Körper, abgesehen von den constant bleibenden Parametern, oder in anderen Körpern zu finden seien. Sind diese letzteren Aenderungen gefunden, so wird jener thermische Vorgang im gegebenen Körper als erklärt betrachtet; bleiben dagegen die begleitenden Aenderungen noch nicht gefunden, so müssen dieselben jedenfalls vorausgesetzt werden; sonst erscheint uns die beobachtete Temperaturänderung unbegreiflich. Auf dieselbe Weise betrachten wir, nach der dem menschlichen Geiste eigenen Denkungsart, die Beschreibung eines mechanischen Vorganges als unvollendet, falls neben der gegebenen Bewegungsänderung einer Masse keine begleitende Bewegungsänderung anderer Massen, im Sinne des Newton'schen dritten Bewegungsgesetzes, erwähnt wird.

Wir müssen also neben den Temperaturparametern noch andere Parameter ins Auge fassen, deren Aenderungen bei gewissen Bedingungen die Temperatur des gegebenen Körpers beeinflussen können. Die genannten Parameter sind auch als thermisch zu bezeichnen und können entweder demselben Körper angehören oder als Bestandteile der Parametergruppen anderer Körper hervortreten. Damit wird der Begriff von thermischen Parametern aller Gattungen vollkommen festgestellt. Das heisst: Mit dem Namen eines thermischen Parameters wird diejenige Grösse bezeichnet, deren Aenderungen in irgend einem functionalen Zusammenhange mit den Tem-

peraturänderungen eines Körpers hervortreten können. Stehen die Parameteränderungen eines Körpers in einer Functionalbeziehung zu den Parameteränderungen eines anderen Körpers und hängt also der thermische Zustand eines Körpers von dem eines anderen ab, so heisst es, *die beiden Körper stehen in thermischem Verkehre miteinander.* Wird aber die thermische Zustandsänderung des betrachteten Körpers solchen Bedingungen unterworfen, dass seine thermischen Parameter unabhängig von denen der übrigen Körper sich ändern, so heisst es, *der Körper bleibe thermisch isolirt und befinde sich ausser jeglichem thermischen Verkehre mit anderen Körpern.* Im letzteren Falle wird die thermische Zustandsänderung des Körpers als *adiabatisch* bezeichnet. Daher wird eine adiabatische Aenderung dadurch definirt, dass dabei die Parameteränderungen eines Körpers nur miteinander in Functionalbeziehung stehen und von keinen thermischen Vorgängen in anderen Körpern abhängen. Erleidet also z. B. ein Parameter $a_i$ irgend eines Körpers eine Aenderung $\Delta a_i$, und mögen dabei auch thermische Aenderungen in den übrigen Körpern vor sich gehen, so darf man $\Delta a_i$ nur dann unabhängig von den letzteren Aenderungen betrachten, wenn neben dem Parameter $a_i$ wenigstens noch ein anderer thermischer Parameter $a_j$ desselben Körpers etwa um $\Delta a_j$ sich ändert, und zwar auf die Weise, dass die Werte von $\Delta a_i$ und $\Delta a_j$ vollständig durcheinander bestimmt werden. Es muss also zwischen $\Delta a_i$ und $\Delta a_j$ eine bestimmte Functionalbeziehung

$$f(\Delta a_i,\ \Delta a_j) = 0 \tag{2}$$

bestehen; sonst dürfen die erwähnten Aenderungen nicht als adiabatische bezeichnet werden. Die Coefficienten und Exponenten der Gleichung (2) können übrigens als Functionen aller thermischen Parameter $a_0, a_1, \ldots a_n$ des betrachteten Körpers hervortreten. Für unendlich kleine Werte $d a_i$ und $d a_j$ von $\Delta a_i$ und $\Delta a_j$ nimmt die Gleichung (2) die Form

$$d a_i = A_{i,j}\, d a_j \tag{3}$$

an, wobei $A_{i,j}$ eine Function von $a_0, a_1, \ldots a_n$ bezeichnet. Aendern sich alle thermischen Parameter des beobachteten Körpers gleichzeitig auf adiabatischem Wege um $d a_0, d a_1, \ldots d a_n$,

so muss, dem Obengesagten gemäss, eine Gleichung etwa von der Form:

$$A_0\,d\,a_0 + A_1\,d\,a_1 \ldots + A_n\,d\,a_n = 0 \tag{4}$$

bestehen, wobei $A_0$, $A_1$, $\ldots A_n$ als verschiedene Functionen von Parametern zu betrachten seien.

Es entsteht nun die Frage, ob die Gleichung (4) ein Integral besitze, d. h. ob eine adiabatische Beziehung der Parameteränderungen zu einander durch eine Functionalbeziehung zwischen den Werthen von thermischen Parametern selber gegeben werden könnte. Eine entscheidende Antwort auf die oben gestellte Frage lässt sich unmittelbar nur für den Fall geben, wo die umkehrbaren Aenderungen thermischer Parameter möglich sind. Sind nämlich die Parameteränderungen umkehrbar, so darf man sich solch einen Vorgang vorstellen, wo die Parameter am Ende einer Reihe von nacheinander stattgefundenen Aenderungen zu ihren anfänglichen Werten zurückkommen. Demgemäss dürfte man einen Fall voraussetzen, wo am Ende eines adiabatischen Vorganges im betrachteten Körper, einer der thermischen Parameter des letzteren irgend eine Aenderung erleidet, während alle übrigen Parameter zu ihren anfänglichen Werten zurückkommen. Wäre solch ein Fall vorhanden, so dürfte er nicht als adiabatisch bezeichnet werden, da der Definition eines adiabatischen Processes gemäss dabei jede Aenderung eines der thermischen Parameter des Körpers von der entsprechenden Aenderung eines anderen Parameters desselben Körpers begleitet werden müsste; sonst sollte man voraussetzen, dass irgend ein thermischer Parameter der umgebenden Körper notwendig sich geändert habe. Man kommt also zum folgenden Schlusse: *Bei einem adiabatischen Vorgange muss jeder thermische Parameter des entsprechenden Körpers seinen anfänglichen Wert einnehmen, falls alle übrigen Parameter desselben Körpers zu ihren anfänglichen Werten zurückkehren.*

Die oben angeführte Bedingung, die von den thermischen Parametern bei jedem adiabatischen Vorgange erfüllt werden muss, ist der Forderung gleichbedeutend, dass dabei jeder thermische Parameter durch alle übrigen eindeutig bestimmt werden könnte. *Es muss daher für jeden adiabatischen Vorgang*

*eine Functionalbeziehung zwischen den umkehrbaren thermischen Parametern des betreffenden Körpers bestehen.* Die erwähnte Functionalbeziehung lässt sich überhaupt etwa in die Form

$$\sigma(a_0, a_1, \ldots a_n) = \text{const.} \tag{5}$$

bringen und stellt zugleich das Integral der Differentialgleichung (4) dar. Eliminirt man aus der Gleichung (5) einen Temperaturparameter, z. B. $a_0$, mit Hülfe der Zustandsgleichung (1), so geht die Gleichung (5) in die folgende über:

$$S(t, a_1, \ldots a_n) = \text{const.} \tag{6}$$

Es existirt also immer eine bestimmte Function (Entropie) von den umkehrbaren thermischen Parametern eines Körpers, die constant bleibt, während der thermische Zustand des letzteren auf umkehrbarem adiabatischen Wege sich ändert. Verschiedene adiabatische Vorgänge eines und desselben Körpers unterscheiden sich voneinander durch die Werte der obengenannten Constanten.

Man kommt nun zur Frage, in welcher analytischen Form die gegenseitige Abhängigkeit der thermischen Parameter zweier Körper vorzustellen sei, falls die letzteren in thermischem Verkehr miteinander sich befinden. Dazu braucht man nur wieder die Erfahrungsthatsachen in Augenschein zu nehmen. Man muss vor allem auf die Beobachtungen Rücksicht nehmen, die ergeben, dass alle Körper in thermischen Verkehr miteinander gebracht werden können, und dass jede zwei beliebig gewählten thermischen Parameter, mögen dieselben zwei verschiedenen Körpern oder einem einzelnen angehören, ihre Aenderungen gegenseitig bedingen können. Das oben angeführte Erfahrungsergebnis kann man auch auf folgende Weise formuliren. Werden zwei irgend welche messbaren Grössen $a$ und $b$ beobachtet, deren voneinander unabhängige Aenderungen eine Temperaturerhöhung oder eine Temperaturerniedrigung irgend welchen Körpers hervorrufen, so muss jede Aenderung von $a$, bei allen übrigen unveränderten Bedingungen, auch eine Aenderung von $b$ zur Folge haben, und umgekehrt. Führt man nun ein neues Wort ein, indem man von den beiden in thermischem Verkehr stehenden Körpern aussagt, dass der eine von denselben *Wärme* abgiebt und der andere solche aufnimmt, so kann die vorher ausgesprochene Formulirung in der Weise lauten: Wo ein

Körper Wärme abgiebt, kann jeder andere dieselbe aufnehmen. Also kann jeder thermische Vorgang, d. h. jede Aenderung irgend welchen thermischen Parameters in dem gegebenen Körper, auch durch die Temperaturänderung eines beliebig gewählten Körpers hervorgerufen und mit derselben verglichen werden. Wird eine gegebene Parameteränderung dadurch zu stande gebracht, dass dabei $n$ Masseneinheiten Wasser von $1^0$ bis auf $0^0$ sich abkühlen oder bez. von $0^0$ bis auf $1^0$ sich erwärmen, so heisst das: der betreffende Körper entnehme dem Wasser $n$ Wärmeeinheiten oder gebe entsprechend dieselbe Wärmemenge dem Wasser ab. Da die von passend angebrachten Kräften geleistete Arbeit auch zu thermischen Parametern gehört, so kann die Wärmemenge in Arbeitseinheiten gemessen werden, was die erste Hälfte des ersten thermodynamischen Hauptgesetzes ausspricht.

Bevor wir aus der Möglichkeit, die Wärme als eine messbare Grösse zu betrachten, weitere Schlüsse ziehen, müssen wir die Eigenschaften der Parameteränderungen in Bezug auf ihre Umkehrbarkeit ins Auge fassen. Die einen Parameter können unter keinen Bedingungen umkehrbare Aenderungen erleiden; z. B.: Zeit, die gegen die Reibung geleistete Arbeit, Form und Volumen weicher Körper etc.; sie mögen *wesentlich* oder *kinematisch* unumkehrbar heissen. Die anderen Parameter werden nur zufällig, unter gewissen Bedingungen unumkehrbar, und zwar in dem Falle, wo sie in Functionalbeziehungen zu den wesentlich unumkehrbaren Parametern treten; sie mögen dann *kinetisch* unumkehrbar heissen. Die Erfahrung ergiebt, dass die Temperatur eines Körpers als ein wesentlich umkehrbarer Parameter betrachtet werden muss, da es immer möglich ist, passende Vorkehrungen zu treffen, um die gegebene Temperatur beliebig zu erhöhen oder zu erniedrigen. Daher müssen alle Temperaturparameter, die in der Zustandsgleichung hervortreten, kinematisch umkehrbar sein, da nur durch dieselben die Temperatur unter allen Umständen immer eindeutig bestimmt werden soll.

Treten zwei Körper von verschiedenen Temperaturen in thermischen Verkehr miteinander, so ändern sich die thermischen Parameter der beiden Körper unumkehrbar. Es giebt daher keine Möglichkeit, alle umkehrbaren thermischen Aen-

derungen in einem gegebenen Körper allein durch Wärmeaustausch mit einem anderen Körper von verschiedener Temperatur zu stande zu bringen; es müssen dazu mehrere Körper bald höherer, bald niedrigerer Temperatur nacheinander benutzt werden. Soll aber ein und derselbe Körper als einzelne Ursache aller möglichen umkehrbaren thermischen Vorgänge hervortreten, die in einem anderen Körper zu stande kommen, so muss die Temperatur des ersteren immer gleich der des anderen bleiben. Deshalb muss der erstere Körper, ausser der Temperatur, wenigstens noch einen umkehrbaren Parameter besitzen, dessen willkürliche Aenderungen die entsprechenden, voneinander unabhängigen Parameteränderungen des zweiten Körpers bedingen könnten.

Man stelle sich zwei Körper vor, die in thermischem Verkehr miteinander sich befinden und die von den übrigen Körpern thermisch isolirt bleiben. Die thermischen Parameter des ersten Körpers seien $t, a_1, a_2, \ldots a_n$, wobei die Temperatur $t$ auch als ein unabhängiger thermischer Parameter hervortreten darf, indem man einen der Temperaturparameter, z. B. $a_0$, mittels der Zustandsgleichung durch die übrigen Temperaturparameter und durch die Temperatur selbst ausdrückt. Es seien weiter $t, b_1, b_2, \ldots b_m$ die thermischen Parameter des zweiten Körpers. Die beiden Körper seien auf die Weise thermisch miteinander verkoppelt, dass bei allen thermischen Vorgängen ihre Temperaturen $t$ einander gleich bleiben. In solchem Falle dürfen die beiden Körper als einzelnes, thermisch isolirtes System betrachtet werden, deren Zustandsänderungen auf adiabatischem Wege umkehrbar vor sich gehen. Daher müssen die entsprechenden Parameteränderungen durch eine integrirbare Differentialgleichung miteinander verbunden werden, die, ähnlich wie die Gleichung (4), etwa in der Form dargestellt werden kann:

$$(7) \quad \begin{cases} A_1\,d a_1 + A_2\,d a_2 + \ldots + A_n\,d a_n + (A_0 + B_0)\,d t \\ \qquad + B_1\,d b_1 + B_2\,d b_2 + \ldots B_m\,d b_m = 0. \end{cases}$$

Es kann aber jeder von den beiden Körpern mit einem beliebig gewählten anderen Körper auf dieselbe Weise wie oben in thermischen Verkehr gebracht werden, und falls der neu angekoppelte Körper nicht weniger als zwei umkehrbare

hermische Parameter besitzt, so können die letzteren immer
erart geändert werden, um in dem ersten Körper dieselben
ıermischen Vorgänge hervorzubringen, die bei der früheren
erkoppelung stattfanden. Es müssen daher die Coefficienten
,, $A_1, .. A_n$ in der Gleichung (7) nur von den Parametern
s ersten Körpers, und die Coefficienten $B_0, B_1, .. B_m$ nur
n den Parametern des zweiten Körpers abhängen. Ausser-
m wird von allen möglichen thermischen Vorgängen in den
iden gekoppelten Körpern auch der Fall nicht ausgeschlossen,
› jeder der beiden Körper, unabhängig vom anderen, adia-
tisch sich ändert, während die beiderseitigen Temperaturen
ıander gleich bleiben. Es leuchtet deshalb ein, dass das Integral
r Gleichung (7) auf folgende Weise sich darstellen lässt:

$$S_1(a_1, a_2, \ldots a_n, t) + S_2(b_1, b_2, \ldots b_n, t) = \text{const.},$$

›bei $S_1$ und $S_2$ die den entsprechenden Körpern eigenen
ıtropiefunctionen bezeichnen.

Durch die Begründung des Entropiebegriffes könnte eigent-
h der zweite thermodynamische Hauptsatz als ausgesagt be-
ıchtet werden.[1])

Eine weitere Schlussfolgerung aus dem Entropiebegriff
ınn auf zweierlei Weise entwickelt werden: entweder durch die
nführung eines von der Entropie verschiedenen Hülfsbegriffes
r Wärmequantität, oder durch eine unmittelbare Untersuchung
rjenigen Bedingungen, die gestatten könnten thermische Vor-
nge mit rein mechanischen Processen zu vergleichen.

Wir wollen nun zuerst wesentliche Momente der Anwen-
ıng des Wärmequantitätsbegriffes in Betracht ziehen. Sagt
ın aus, dass die Parameteränderung $\Delta a_i$ in einem Körper durch
e Zuführung einer Wärmemenge $\Delta q_i$ hervorgerufen werde, so
scheint solch eine Behauptung nur dann begründet, wenn
$q_i$ sich eindeutig durch den Wert von $\Delta a_i$ bestimmen lässt,
h. wenn eine Functionalbeziehung etwa von der Form

$$\Delta q_i = f(\Delta a_i) \qquad \text{)}$$

steht. Werden die Werte von $\Delta q_i$ und $\Delta a_i$ unendlich klein,
verwandelt sich die obige Gleichung in

$$d q_i = h_i \, d a_i, \qquad \text{0)}$$

1) Vgl. N. Schiller, Beibl. 22. p. 758. 1898.

wobei $h_t$ als eine Function aller unabhängigen thermischen Parameter des Körpers zu betrachten sei. Aehnliche Gleichungen lassen sich für entsprechende Aenderungen der übrigen thermischen Parameter desselben Körpers herstellen. Werden nun sämtliche thermische Parameter gleichzeitig geändert, so wird die dabei vom Körper aufgenommene Wärmenge $dQ$ auf folgende Weise dargestellt:

$$dQ = C\,dt + h_1\,da_1 + \ldots + h_n\,da_n. \tag{11}$$

Sind die Parameter $t_1$, $a_1$, ... $a_n$ umkehrbar, so muss die Gleichung (11) bei $dQ = 0$ dieselbe Beziehung zwischen den Parametern darstellen, wie die Gleichung (6): $S = \text{const.}$ Es muss daher:

$$dQ = \theta\,dS \tag{12}$$

sein, wobei $\theta$ eine noch zu bestimmende Function von $t$, $a_1$, ... $a_n$ bezeichnet. Werden dagegen mehrere Körper auf die Weise miteinander verkoppelt, dass ihre Temperaturen immer einander gleich bleiben, so stellt die Gleichung

$$\theta_1\,dS_1 + \theta_2\,dS_2 \ldots \theta_n\,dS_n = 0 \tag{13}$$

die Bedingung dar, dass keine positive oder negative Wärmemenge den betrachteten Körpern von aussen zugeführt wird. Dabei bezeichnen $S_1$, $S_2$, ... $S_n$ die entsprechenden Entropiefunctionen. Da aber die Bedingung (13), nach (8), mit der Gleichung

$$dS_1 + dS_2 + \ldots + dS_n = 0 \tag{14}$$

identisch sein muss, so ergiebt sich, dass auch

$$\theta_1 = \theta_2 = \ldots = \theta_n \tag{15}$$

sein müssen, was nur dann stattfinden kann, wenn $\theta$ entweder eine für alle Körper gleiche Function der Temperatur allein, oder eine Constante ist.

Man kommt zu demselben Schlusse wie oben, wenn man die Wärmeaustauschbedingungen von einer anderen Seite aus betrachtet. Im vorher Besprochenen wurde schon bewiesen, dass alle möglichen Wärmequellen, deren thermische Wirkung beliebige umkehrbare Aenderungen der unabhängigen thermischen Parameter eines Körpers hervorbringen sollte, durch den thermischen Verkehr mit einem einzigen, beliebig gewählten Körper ersetzt werden können, dessen Temperatur

beständig der des ersteren Körpers gleich bleibt und von dessen unabhängigen umkehrbaren thermischen Parametern, die Temperatur mit gerechnet, nur zwei dabei sich zu ändern brauchen. Es geht daraus hervor, dass jeder Ausdruck für die einem Körper von aussen zugeführte Wärmemenge

$$(16) \qquad dQ = C\,dt + h_1\,da_1 + \ldots + h_n\,da_n$$

jedenfalls auf folgende Weise dargestellt werden darf:

$$(17) \qquad dQ = C'\,dt + H\,dp,$$

wobei $C'$, $H$ und $p$ als

$$(18) \qquad C' = C'(p\,t), \quad H = H(p\,t), \; p = p(t, \; a_1, \ldots a_n)$$

zu betrachten seien. Daraus folgt unmittelbar, dass $dQ$ bei constanter Temperatur immer ein vollständiges Integral darstellt. Da nun weiter der als Wärmequelle dienende Körper beliebig gewählt werden darf, so dürfen auch die beiden Functionen $C'$ und $H$ gewissermaassen als willkürlich betrachtet werden und können sonst nur solchen Bedingungen unterworfen werden, die für alle Körper eine allgemeine Gültigkeit haben. Da ausserdem für jeden Differentialausdruck von der Form (17) ein integrirender Factor gefunden werden kann, so lässt sich (17) in

$$(18a) \qquad dQ = \theta(p, t)\,dS(p, t)$$

verwandeln, worauf der früher gemachte Schluss folgt, dass $\theta$ entweder nur von der Temperatur allein abhängen oder constant sein kann, weil die erwähnte Function für alle Körper dieselbe bleiben muss.

Wir wollen nun versuchen, die weitere Entwickelung der thermodynamischen Begriffe in Hauptzügen zu verfolgen, während wir auf die unmittelbare Einführung des Wärmequantitätsbegriffes verzichten. Nachdem man zur Ueberzeugung gekommen ist, dass alle thermischen Vorgänge durch die Entropiefunction vollkommen bestimmt werden können, indem dieselben als verschiedenartige Entropieänderungen sich betrachten lassen, dürfte man unmittelbar zu der Frage übergehen, ob die erwähnten Vorkommnisse in rein mechanischem Sinne beschrieben werden könnten, d. h. ob ein thermisches System mit einem auf eine bestimmte Art sich bewegenden Massensystem verglichen werden könnte. Dazu muss man

zuvörderst untersuchen, ob es unter den messbaren Grössengruppen, die thermische Vorgänge charakterisiren, auch solche giebt, die die Bezeichnungen: Geschwindigkeit, Beschleunigung, Kraft, Bewegungsquantität, Arbeitsleistung, Energie etc. auf sich anwenden lassen. Nun lehrt uns aber die Erfahrung, dass an jedem thermischen Vorgang äussere, auf den betreffenden Körper wirkende Kräfte theilnehmen, und zwar auf die Weise, dass von den letzteren eine Arbeit geleistet wird, die den zu stande kommenden Parameteränderungen entspricht und die jedenfalls als eine Function von denselben ausgedrückt werden kann. Sollte also ein thermisch sich ändernder Körper als ein kinetisches System betrachtet werden, so müsste die von äusseren Kräften geleistete Arbeit dem Zuwachs der Energie des Körpers gleichgesetzt werden, falls alle anderen äusseren Wirkungen dabei ausgeschlossen bleiben, d. h. falls die Aenderungen auf adiabatischem Wege geschehen. Es müsste ausserdem die Energie des Körpers durch die Werte der thermischen Parameter, und nur durch dieselben, eindeutig sich bestimmen lassen. Es folgt daraus, dass bei jedem geschlossenen adiabatischen Kreisprocess die sämtlich von den äusseren Kräften geleistete Arbeit gleich Null sein muss, was auch durch die Erfahrung bestätigt wird. Bezeichnet man durch $dU$ einen unendlich kleinen Zuwachs der Energie eines thermischen Systems, und durch $dL$ die entsprechend von den äusseren Kräften geleistete Arbeit, so muss die Differenz $dU - dL$ von Null verschieden sein, falls die thermische Aenderung von einem Wärmeverkehr begleitet wird. Ist die betreffende Aenderung umkehrbar, so wird dieselbe durch den Entropiezuwachs $\Delta S$ vollständig bestimmt, und es muss daher $dU - dL$ als eine Function von $\Delta S$ betrachtet werden. Da aber $\Delta S$ auch unendlich klein sein muss, so kann die erwähnte Function in der Form $\theta\, dS$ dargestellt werden, wobei $\theta$ von allen thermischen Parametern des betreffenden Körpers abhängen kann. Es ergiebt sich also:

$$dU - dL = \theta\, dS. \tag{19}$$

Da die Erfahrung bestätigt, dass es Fälle giebt, wo durch umkehrbare Kreisprocesse die äussere Arbeit entweder gewonnen oder verloren wird, falls die Processe nicht auf adia-

batischem Wege fortlaufen, so kann der Ausdruck $\theta\, d\, S$ für keinen umkehrbaren Process ein vollständiges Differential darstellen. Da aber $\theta$ für alle Körper dieselbe bleibt, so muss es nur von der Temperatur abhängen. Andererseits zeigt die Gleichung (19), dass der Ausdruck $\theta\, d\, S + d\, L$ jedenfalls ein vollständiges Differential darstellt, und ebenfalls $d\, L$ bei constanter Temperatur. Wird also $d\, L$ etwa in der Form

$$(20) \qquad -d\, L = K\, d\, t + P_1\, d\, a_1 + \ldots + P_n\, d\, a_n$$

gegeben, so lässt sich die Entropie durch die Functionen $K, P_1, \ldots P_n$ bis auf eine willkürliche Function der Temperatur aus folgenden 12 Gleichungen bestimmen:

$$(21) \qquad \begin{cases} \dfrac{d\,\theta}{d\,t}\,\dfrac{\partial\, S}{\partial\, a_i} = \dfrac{\partial\, P_i}{\partial\, t} - \dfrac{\partial\, K}{\partial\, a_i}, \\ \text{von } i = 1 \text{ bis auf } i = 12, \end{cases}$$

die man erhält, indem man die Bedingungen aufschreibt, dass der oben erwähnte Ausdruck $\theta\, d\, S + d\, L$ ein vollständiges Differential darstellt. Durch die Gleichungen (21) wird aber die Lösung der thermodynamischen Hauptaufgabe ausgesprochen.

Kiew, November 1900.

(Eingegangen 25. Februar 1901.)

## 4. *Zur Thermodynamik gesättigter Lösungen; von N. Schiller.*

Die vorliegende Untersuchung behandelt die thermodynamische Hauptaufgabe in ihrer Anwendung auf zwei Fälle, wo die Bestandteile einer Lösung auf reversiblem Wege in die letzte hinein oder entsprechend aus derselben heraustreten, wobei die Lösung stets gesättigt bleibt und ausserdem einen äusseren veränderlichen Druck erleidet. Die dabei entstehende Frage über den Einfluss des äusseren Druckes auf den Lösungsprocess wird auch beantwortet. Es ergiebt sich, dass, im Falle eines einzelnen Lösungsstoffs, das Auflösen durch den äusseren Druck überhaupt befördert wird. Nur ausnahmsweise kann ein Ausscheiden des Lösungsstoffs aus einer Lösung durch den Druck hervorgerufen werden. Im Falle aber, wo zwei Flüssigkeiten sich ineinander auflösen und zwei voneinander getrennte gesättigte Lösungen bilden, hängt die Wirkung des äusseren Druckes von den relativen Mengen der beiden Flüssigkeiten ab. Werden z. B. die beiden nebeneinander bestehenden Lösungen bei einem gewissen Mengenverhältnis der Flüssigkeiten durch einen Druck in dem Sinne geändert, dass die Verschiedenheit der beiden Lösungen sich auszugleichen strebt, so übt derselbe Druck auf dieselben Lösungen, bei einem anderen Mengenverhältnis der letzteren, eine ganz andere Wirkung aus, in dem Sinne, dass die beiden Bestandteile der einen Lösung durch die andere Lösung allmählich absorbirt werden.

1. Man stelle sich einen Behälter vor, der durch eine unbewegliche halbdurchdringliche Membran in zwei Abteilungen geteilt ist. Die entsprechenden Volumeninhalte der beiden Abteilungen seien $v$ und $w$. Die Abteilung $v$ enthält ein Lösungsmittel; die Abteilung $w$ enthält eine gesättigte Lösung nebst einem Ueberschuss vom ungelöst gebliebenen Stoff, möge der letztere in festem oder in flüssigem Zustand sich befinden. Zwei bewegliche Kolben, die die beiden Abteilungen von aussen abschliessen, erleiden auf jede Flächeneinheit die Wirkung

der äusseren Druckkräfte, die für die zu den Abteilungen $v$ und $w$ gehörenden Kolben entsprechend durch $p$ und $p'$ bezeichnet werden mögen. Die Gleichgewichtsbedingung besteht für die betreffenden Druckkräfte darin, dass

$$p' - p = q \tag{1}$$

sein muss, wobei $q$ den der Lösung entsprechenden osmotischen Druck bezeichnet. Ausserdem muss $p$ grösser sein, als die Spannung des aus dem Lösungsmittel sich zu entwickelnden Dampfes.

Aendern sich nun die Volumina $v$ und $w$ bez. um $dv$ und $dw$, so wird gegen die äusseren Kräfte eine Arbeit

$$dL = p\,dv + (p + q)\,dw \tag{2}$$

geleistet. Von der Wirkung der Schwerkraft wird selbstverständlich dabei abgesehen. Die Grössen $v$ und $w$ können aber als Functionen der Temperatur $\theta$ und zweier anderen voneinander unabhängigen Veränderlichen $p$ und $m$ betrachtet werden, wobei $m$ die veränderliche Massenmenge des reinen Lösungsmittels in der Abteilung $v$ bezeichnet. Demzufolge kann man schreiben:

$$\left\{\begin{aligned} dL = \left(p\frac{\partial v}{\partial m} + (p+q)\frac{\partial w}{\partial m}\right)dm + \left(p\frac{\partial v}{\partial p} + (p+q)\frac{\partial w}{\partial p}\right)dp \\ + \left(p\frac{\partial v}{\partial \theta} + (p+q)\frac{\partial w}{\partial \theta}\right)d\theta, \end{aligned}\right. \tag{3}$$

wobei $\theta$ die absolute Temperatur bezeichnet. Da aber $dL$ bei constanter Temperatur ein vollständiges Differential darstellen muss, so folgt:

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(p\frac{\partial v}{\partial m} + (p+q)\frac{\partial w}{\partial m}\right) = \frac{\partial}{\partial m}\left(p\frac{\partial v}{\partial p} + (p+q)\frac{\partial w}{\partial p}\right), \tag{4}$$

woraus man erhält:

$$\frac{\partial v}{\partial m} + \left(1 + \frac{\partial q}{\partial p}\right)\frac{\partial w}{\partial m} = \frac{\partial q}{\partial m}\,\frac{\partial w}{\partial p}. \tag{5}$$

Der osmotische Druck $q$ ist aber von $m$ unabhängig, weil die Concentration der gesättigten Lösung bei constantem $p$ stets dieselbe bleibt. Deshalb ergiebt die Gleichung (5):

$$\frac{\partial v}{\partial m} + \left(1 + \frac{\partial q}{\partial p}\right)\frac{\partial w}{\partial m} = 0. \tag{6}$$

Man führe nun folgende Bezeichnungen ein, die bez. de veränderlichen Drucke $p$ und einem, als normal betrachtet constanten Drucke $p_0$ entsprechen, wobei aber $p_0$ nicht klein als die Spannung des aus dem reinen Lösungsmittel zu bilde den Dampfes sein muss:

| | dem Druck $p$ entsprechend | dem Druck entspreche |
|---|---|---|
| Das specifische Volumen des reinen Lösungsmittels in der Abteilung $v$ . . . . | $\sigma$ | $\sigma_0$ |
| Das partiale specifische Volumen des Lösungsmittels in der Abteilung $w$ . . . . | $\sigma'$ | $\sigma_0'$ |
| Das partiale specifische Volumen des gelösten Stoffs in der Abteilung $w$ . . . . . | $s'$ | $s_0'$ |
| Das specifische Volumen des ungelöst gebliebenen Stoffs in der Abteilung $w$ . | $s$ | $s_0$ |

Man bezeichne ausserdem durch $m$ und $\mu$ die Mass mengen des reinen Lösungsmittels und des ungelöst geblieber Stoffs, durch $m'$ und $\mu'$ die Mengen des in der Lösung s befindenden Lösungsmittels und des gelösten Stoffs, durch $k'$ und $k_1$ die Elasticitätscoefficienten des reinen Lösun mittels, der Lösung und des ungelösten Stoffs. Dann ist leicht zu ersehen, dass zwischen den oben bezeichneten Grös folgende Beziehungen bestehen müssen:

$$v = m\,\sigma, \quad w = m'\,\sigma' + \mu\,s, \tag{7}$$

$$d\,m + d\,m' = 0, \quad d\,\mu + d\,\mu' = 0, \tag{8}$$

$$\mu'\,s' = m'\,\sigma', \tag{9}$$

$$(10)\quad \left\{\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 - \frac{\sigma_0}{k}(p - p_0), \\ \sigma' &= \sigma_0' - \frac{\sigma_0'}{k'}(p + q - p_0)\,^{1)}, \\ q\,s' &= R\,\theta, \text{ oder überhaupt: } \varphi(q, s', \theta) = R\,\theta, \\ s &= s_0 - \frac{s_0}{k_1}(p + q - p_0). \end{aligned}\right.$$

1) Da $\sigma'$ auch von der mit dem Druck $p$ sich ändernden Conc tration abhängen muss, so kann man diese Abhängigkeit dadurch a drücken, dass man die Grössen $\sigma_0'$ und $\sigma_0'/k'$, oder bloss die erstere v denselben, als Functionen von der Concentration betrachtet.

Daraus berechnet man:

$$(11)\quad \frac{\partial \mu}{\partial m} = \frac{\partial \mu'}{\partial m'} = \frac{\sigma'}{s'}, \qquad \frac{\partial v}{\partial m} = \sigma, \qquad \frac{\partial w}{\partial m} = -\sigma'\left(1 - \frac{s}{s'}\right),$$

und demzufolge ergiebt die Gleichung (6):

$$(12)\qquad 1 + \frac{\partial q}{\partial p} = \frac{\sigma}{\sigma'}\,\frac{s'}{s'-s}, \qquad \frac{\partial q}{\partial p} = -\,\frac{s - s'\,\dfrac{\sigma'-\sigma}{\sigma'}}{s'-s}.$$

Da nun in allen aus Erfahrung bekannten Fällen der Wert von $s'(\sigma'-\sigma)/\sigma'$ sehr klein gegen den Wert von $s$ ausfällt und da $s' > s$ ist, so darf man annehmen, dass der osmotische Druck in einer gesättigten Lösung durch Zusammendrücken der letzteren überhaupt vergrössert wird.

2. Die Gleichung (12) lässt sich integriren, wenn man dieselbe auf folgende Weise transformirt. Nimmt man an, dass

$$(13)\qquad q\,s' = R\,\theta = a,$$

setzt man

$$(14)\qquad a\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_0'} - 1\right) = b,$$

und benutzt man die Gleichungen (10)[1], so erhält man, indem man die höheren Potenzen von $1/k$, $1/k'$ und $1/k_1$ vernachlässigt:

$$(15)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial (p-p_0)}{\partial q} = \dfrac{a - s_0 q}{b + s_0 q} + \dfrac{s_0 q^2}{(b+s_0 q)^2}\left(\dfrac{a}{k'} + \dfrac{a+b}{k_1}\right) - \dfrac{q}{(b+s_0 q)^2}\,\dfrac{a^2}{k'} \\ \qquad - \left\{\dfrac{a+b}{(b+s_0 q)^2}\left[a\left(\dfrac{1}{k'} - \dfrac{1}{k}\right) + \dfrac{b}{k_1}\right]\right. \\ \qquad \left. - \dfrac{1}{b+s_0 q}\left[a\left(\dfrac{1}{k'} - \dfrac{1}{k}\right) + \dfrac{a+b}{k_1}\right]\right\}(p - p_0). \end{cases}$$

Führt man der Kürze wegen in die obige Gleichung die Bezeichnungen ein:

$$(16)\qquad \frac{\partial (p-p_0)}{\partial q} = Q + Q' - P(p-p_0),$$

wobei

$$Q = \frac{a - s_0 q}{b + s_0 q},$$

1) Um die hier nur beispielsweise angeführte Rechnung nicht zu verwickeln, wird davon abgesehen, dass $\sigma_0'$ und $\sigma_0'/k'$ von der Concentration der Lösung abhängen müssen.

und die Bedeutung von $Q'$ und $P$ selbstverständlich ist, hat man:

$$(17) \qquad p - p_0 = e^{-\int P\,d\,q}\left[\int (Q + Q')\, e^{\int P\,d\,q}\, d\,q + C\right].$$

Da aber $P$ und $Q'$ von der Grössenordnung $1/k$ sind u

$$e^{-\int P\,d\,q} = 1 - \int P\,d\,q, \qquad e^{\int P\,d\,q} = 1 + \int P\,d\,q$$

gesetzt werden darf, so erhält man, indem man die Gröss von der Ordnung $1/k^2$ vernachlässigt:

$$(18) \quad \begin{cases} p - p_0 = \int (Q + Q')\,d\,q + \int \left[Q \int P\,d\,q\right] d\,q \\ \qquad - (p - p_0) \int P\,d\,q + C. \end{cases}$$

Es lässt sich weiter berechnen:

$$(19) \qquad \int Q\,d\,q = \frac{a+b}{s_0} \log (b + s_0\,q) - q,$$

$$(20) \quad \begin{cases} \int Q'\,d\,q = [b + s_0\,q - b \log (b + s_0\,q)] \frac{1}{s^2} \left(\frac{a}{k'} + \frac{a+b}{k_1}\right) \\ \qquad - \left[\frac{b}{b + s_0\,q} + \log (b + s_0\,q)\right] \frac{a+b}{s_0^2} \left(\frac{a}{k'} + \frac{b}{k_1}\right), \end{cases}$$

$$(21) \quad \begin{cases} \int \left[Q \int P\,d\,q\right] d\,q = \frac{a+b}{s_0^2} \left[\frac{a+b}{b + s_0\,q} + \log (b + s_0\,q)\right] \times \\ \qquad \times \left[a \left(\frac{1}{k'} - \frac{1}{k}\right) + \right. \\ \qquad - \frac{1}{s_0^2} \left[\frac{1}{2} (a + b) [\log (b + s_0\,q)]^2 \right. \\ \qquad + (b + s_0\,q) [1 - \log (b + s_0\,q)]\Big] \left[a \left(\frac{1}{k'} - \frac{1}{k}\right) + \frac{a+l}{k_1}\right. \end{cases}$$

$$(22) \quad \begin{cases} \int P\,d\,q = - \frac{a+b}{(b + s_0\,q)\, s_0} \left[a \left(\frac{1}{k'} - \frac{1}{k}\right) + \frac{b}{k_1}\right] \\ \qquad - \frac{1}{s_0} \log (b + s_0\,q) \left[a \left(\frac{1}{k'} - \frac{1}{k}\right) + \frac{a+b}{k_1}\right]. \end{cases}$$

Demzufolge erhält man:

$$(23)\begin{cases} p - p_0 = \dfrac{a+b}{s_0}\log(b + s_0\, q) - q \\ \quad + \dfrac{a\,(a+b)}{s_0^2(b+s_0\, q)}\left[a\left(\dfrac{1}{k'} - \dfrac{1}{k}\right) + b\left(\dfrac{1}{k_1} - \dfrac{1}{k}\right)\right] \\ \quad - \dfrac{1}{s_0^2}\log(b + s_0\, q)\left\{\dfrac{a^2}{k} - [s_0(p + q - p_0)\right. \\ \quad \left. - \tfrac{1}{2}(a+b)\log(b + s_0\, q)]\left[a\left(\dfrac{1}{k'} - \dfrac{1}{k}\right) + \dfrac{a+b}{k_1}\right]\right\} \\ \quad + \dfrac{(p-p_0)(a+b)}{s_0\log(b + s_0\, q)}\left[a\left(\dfrac{1}{k'} - \dfrac{1}{k}\right) + \dfrac{b}{k_1}\right] + C. \end{cases}$$

Bestimmt man die additive Function $C$ aus der Bedingung, dass bei $p = p_0$ $q = q_0$ sein muss, so erhält man:

$$(24)\begin{cases} p - p_0 = \dfrac{a+b}{s_0}\log\dfrac{b+s_0\, q}{b+s_0\, q_0} - (q - q_0) + \dfrac{a}{k}\,\dfrac{q-q_0}{s_0} \\ \quad + \dfrac{(a+b)\,a}{s_0^2}\left(\dfrac{1}{b+s_0\, q} - \dfrac{1}{b+s_0 q_0}\right)\left[a\left(\dfrac{1}{k'} - \dfrac{1}{k}\right) + b\left(\dfrac{1}{k_1} - \dfrac{1}{k}\right)\right] \\ \quad - \dfrac{1}{s_0^2}\log(b + s_0\, q)\left\{\dfrac{a^2}{k} - [s_0(p+q-p_0) - \tfrac{1}{2}(a+b)\log(b+s_0 q)]\right. \times \\ \qquad\qquad \times \left.\left[a\left(\dfrac{1}{k'} - \dfrac{1}{k}\right) + \dfrac{a+b}{k_1}\right]\right\} \\ \quad + \dfrac{1}{s_0^2}\log(b+s_0\, q_0)\left\{\dfrac{a^2}{k} - [s_0\, q_0 - \tfrac{1}{2}(a+b)\log(b + s_0\, q_0)]\right. \times \\ \qquad\qquad \times \left.\left[a\left(\dfrac{1}{k'} - \dfrac{1}{k}\right) + \dfrac{a+b}{k_1}\right]\right\} \\ \quad + \dfrac{(p-p_0)(a+b)}{s_0\log(b + s_0\, q)}\left[a\left(\dfrac{1}{k'} - \dfrac{1}{k}\right) + \dfrac{b}{k_1}\right]. \end{cases}$$

Der vorliegende Ausdruck (24) bietet eine Verallgemeinerung des Rechnungsresultates für den früher von mir behandelten Fall dar[1]), wo die Spannung des über seiner Flüssigkeit sich befindenden Dampfes durch einen auf die Trennungsoberfläche wirkenden Druck geändert wird. An die Stelle der Dampfspannung tritt im jetzt vorliegenden Falle der osmotische Druck, der durch den mittels der flüssigen Lösung auf die Oberfläche des ungelöst gebliebenen Stoffs übergetragenen äusseren Druck $p - p_0$ vergrössert wird. Um den Ausdruck (24)

---

1) N. Schiller, Beibl. 22. p. 760. 1898; Livre Jubilaire dédié à H. A. Lorentz p. 135. La Haye 1900.

mit der oben citirten früher gegebenen Formel in Einklang zu bringen, muss man in (24)

$$\frac{\sigma}{\sigma'} = 1, \quad b = 0, \quad \frac{1}{k'} = \frac{1}{k} = 0,$$

$$s_0 = s_1 + \frac{s_1}{k'} q_0$$

setzen. Man erhält alsdann:

$$(25) \left\{ \begin{aligned} p - p_0 = & \frac{a}{s_1} \log \frac{q}{q_0} - \frac{q_0}{k_1} \frac{a}{s_1} \log \frac{q}{q_0} - (q - q_0) \\ & + \frac{1}{s_1^2} \log s_1 q \left[ s_1 (p - p_0 + q) - \tfrac{1}{2} a \log s_1 q \right] \frac{a}{k_1} \\ & - \frac{1}{s_1^2} \log s_1 q_0 \left[ s_1 q_0 - \tfrac{1}{2} a \log s_1 q_0 \right] \frac{a}{k_1} \\ = & \frac{a}{s_1} \log \frac{q}{q_0} - (q - q_0) + \frac{1}{s_1^2} \log s_1 q \left[ s_1 (p - p_0 + q - q_0) \right. \\ & \left. - \tfrac{1}{2} \log s_1 q \right] \frac{a}{k_1} \\ & + \frac{1}{s_1^2} \frac{a^2}{k_1} \tfrac{1}{2} (\log s_1 q_0)^2 . \end{aligned} \right.$$

Da die Grössen von der Ordnung $1/k_1^2$ vernachlässigt werden, so darf man in (25)

$$\frac{1}{k_1} s_1 (p - p_0 + q - q_0) = \frac{1}{k_1} a \log \frac{q}{q_0} = (a \log s_1 q - a \log s_1 q_0) \frac{1}{k_1}$$

setzen; demzufolge ergiebt dieselbe Gleichung (25):

$$(26) \qquad p - p_0 = \frac{a}{s_1} \log \frac{q}{q_0} - (q - q_0) + \frac{1}{2 k_1} \left( \frac{a}{s_1} \log \frac{q}{q_0} \right)^2 ,$$

oder, da $a = s' q = s_0' q_0$:

$$(27) \quad \frac{s_0' q_0}{s_1} \log \frac{q}{q_0} - (q - q_0 + p - p_0) + \frac{1}{2 k_1} (q - q_0 + p - p_0)^2 = 0 ,$$

wobei folgende Bezeichnungen der beiden miteinander zu vergleichenden Formeln einander entsprechen:

| in (27) | l. c. |
|---|---|
| $q$ und $q_0$ | $p$ und $p_0$ |
| $p - p_0$ | $q$ |
| $s_1$ | $\sigma_0$ |
| $s_0'$ | $s_0$ |

3. Nun wollen wir die Aenderung der gelösten Stoffmenge durch einen Druckzuwachs $dp$ berechnen. Aus der Gleichung (9) erhält man:

$$s'\frac{\partial \mu'}{\partial p}+\mu'\frac{\partial s'}{\partial p}=m'\frac{\partial \sigma'}{\partial p},$$

da $m'$ von $p$ unabhängig ist. Führt man die Concentration $\zeta$ ein, indem man setzt:

$$\zeta=\frac{\mu'}{m'}=\frac{\sigma'}{s'},\qquad \frac{\partial \zeta}{\partial p}=\frac{1}{m'}\frac{\partial \mu'}{\partial p},\tag{28}$$

und beachtet man, dass

$$\begin{cases}\dfrac{\partial s'}{\partial p}=\dfrac{\partial s'}{\partial q}\dfrac{\partial q}{\partial p}=-\dfrac{\dfrac{\partial \varphi}{\partial q}}{\dfrac{\partial \varphi}{\partial s'}}\dfrac{\partial q}{\partial p},\\[2ex] \dfrac{\partial \sigma'}{\partial p}=-\dfrac{\sigma'}{k'}\left(1+\dfrac{\partial q}{\partial p}\right)+\dfrac{\partial \sigma_0'}{\partial \zeta}\cdot\dfrac{\partial \zeta}{\partial p},\end{cases}\tag{29}$$

wobei man die Grössen $\sigma_0'/k'$ und $\sigma'/k'$ einander gleich (bis auf einen Unterschied von der Ordnung $1/k'^2$) und unabhängig von $q$ annimmt, so erhält man:

$$\begin{cases}\dfrac{1}{\mu'}\dfrac{\partial \mu'}{\partial p}=-\dfrac{1}{s'}\dfrac{\partial s'}{\partial q}\dfrac{\partial q}{\partial p}-\dfrac{1}{k'}\left(1+\dfrac{\partial q}{\partial p}\right)+\dfrac{\zeta}{\sigma'}\dfrac{\partial \sigma_0'}{\partial \zeta}\dfrac{\partial \zeta}{\partial p}\\[2ex] \qquad=\left[-\dfrac{1}{s'}\dfrac{\partial s'}{\partial q}\dfrac{s-\dfrac{\sigma'-\sigma}{\sigma'}s'}{s'-s}-\dfrac{1}{k'}\dfrac{\sigma}{\sigma'}\dfrac{s'}{s'-s}\right]\dfrac{1}{1-\dfrac{1}{s'}\dfrac{\partial \sigma_0'}{\partial \zeta}}.\end{cases}\tag{30}$$

Nimmt man an, dass angenähert, bei constanter Temperatur

$$q\,s'=\text{const},\qquad \frac{\partial s'}{\partial q}=-\frac{s'}{q}$$

ist, so verwandelt sich der Ausdruck (30) in

$$\frac{1}{\mu'}\frac{\partial \mu'}{\partial p}=\left[\frac{1}{q}\frac{s-\dfrac{\sigma'-\sigma}{\sigma'}s'}{s'-s}-\frac{1}{k'}\frac{\sigma}{\sigma'}\frac{s'}{s'-s}\right]\frac{1}{1-\dfrac{1}{s'}\dfrac{\partial \sigma_0'}{\partial \zeta}},\tag{31}$$

wobei $\sigma_0'$ aus directen Messungen als eine Function von $\zeta$ zu ermitteln ist. Man ersieht daraus, dass auch bei positiven Werten von $\partial q/\partial p$ und folglich bei einer durch den Druck vergrösserten Partialdichtigkeit des gelösten Stoffs, der Wert von $\partial \mu'/\partial p$ negativ ausfallen kann, je nach der Zusammendrückbarkeit der Lösung, was andererseits einen Niederschlag des gelösten Stoffs aus der Lösung zur Folge haben muss.

4. Es soll nun die Wärmemenge $dQ$ berechnet w[e]
die dem eben betrachteten thermodynamischen System
führt werden muss, indem die thermischen Paramete[r]
letzteren unendlich kleine voneinander unabhängige Ä[nde-]
rungen erleiden. Werden $\theta$, $p$ und $m'$ als unabhängige V[aria-]
beln gewählt, so lässt sich bekanntlich $dQ$ in die
bringen:

$$dQ = C\,d\theta + h_{m'}\,dm' + h_p\,dp, \tag{32}$$

wobei die gegen äussere Kräfte geleistete Arbeit $dL$ i[n der]
Form gegeben wird:

$$dL = P_{m'}\,dm' + P_p\,dp + K\,d\theta, \tag{33}$$

sodass nach der Formel (3):

$$\left\{\begin{aligned} P_{m'} &= p\frac{\partial v}{\partial m'} + (p+q)\frac{\partial w}{\partial m'}, \\ P_p &= p\frac{\partial v}{\partial p} + (p+q)\frac{\partial w}{\partial p}, \\ K &= p\frac{\partial v}{\partial \theta} + (p+q)\frac{\partial w}{\partial \theta}. \end{aligned}\right. \tag{34}$$

Den beiden thermodynamischen Gesetzen gemäss bes[tehen]
dabei die Beziehungen:

$$\left\{\begin{aligned} h_{m'} &= \theta\left(\frac{\partial P_{m'}}{\partial \theta} - \frac{\partial K}{\partial m'}\right), \\ h_p &= \theta\left(\frac{\partial P_p}{\partial \theta} - \frac{\partial K}{\partial m'}\right), \\ \frac{\partial C}{\partial m'} &= \theta\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{\partial P_{m'}}{\partial \theta} - \frac{\partial K}{\partial m'}\right), \qquad \frac{\partial C}{\partial p} = \theta\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{\partial P_p}{\partial \theta} - \frac{\partial K}{\partial p}\right), \end{aligned}\right. \tag{35}$$

falls $dQ$ in mechanischen Einheiten ausgedrückt wird.
zufolge erhält man aus (35) mit Hülfe der Ausdrücke (3[4]):

$$h_{m'} = \theta\frac{\partial w}{\partial m'}\frac{\partial q}{\partial \theta}, \tag{36}$$

$$h_p = \theta\left[\frac{\partial w}{\partial p}\frac{\partial q}{\partial \theta} - \frac{\partial v}{\partial \theta} - \frac{\partial w}{\partial \theta}\left(1 + \frac{\partial q}{\partial p}\right)\right]; \tag{37}$$

da aber

$$\frac{\partial w}{\partial m'} = -\frac{\partial w}{\partial m} = \sigma'\left(1 - \frac{s}{s'}\right),$$

so ergiebt sich:

$$h_{m'} = \theta\,\sigma'\left(1 - \frac{s}{s'}\right)\frac{\partial q}{\partial \theta}. \tag{38}$$

Die Grösse $h_w$ tritt dabei als Auflösungswärme hervor und ist positiv, wenn $\partial q / \partial \theta$ positiv ist, da übrigens $s' > s$ ist. Ein positiver Wert von $\partial q / \partial \theta$ entspricht aber dem Fall, wo die Concentration der Lösung durch eine Temperatursteigerung vergrössert und folglich $s'$ verkleinert wird.

Zur Ermittelung von $h_p$ braucht man weiter aus den Gleichungen (7) bis (10) folgende Ausdrücke zu berechnen:

$$\frac{\partial w}{\partial p} = m' \frac{\partial \sigma'}{\partial p} + \mu \frac{\partial s}{\partial p} + s \frac{\partial \mu}{\partial p},$$

$$\frac{\partial s}{\partial p} = - \frac{s}{k_1}\left(1 + \frac{\partial q}{\partial p}\right),$$

$$\frac{\partial \sigma'}{\partial p} = - \frac{\sigma'}{k'}\left(1 + \frac{\partial q}{\partial p}\right) + \frac{\partial \sigma'_0}{\partial \zeta}\frac{\partial \zeta}{\partial p},$$

$$\frac{\partial \mu'}{\partial p} s' + \mu' \frac{\partial s'}{\partial p} = m' \frac{\partial \sigma'}{\partial p}, \qquad \frac{\partial \mu}{\partial p} = - \frac{\partial \mu'}{\partial p},$$

woraus folgt:

$$(39) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial w}{\partial p} = m' \dfrac{\partial \sigma'}{\partial p} + \mu \dfrac{\partial s}{\partial p} - s \dfrac{m'}{s'}\dfrac{\partial \sigma'}{\partial p} + s \dfrac{\mu'}{s'}\dfrac{\partial s'}{\partial p} \\ \qquad = - \left(\dfrac{s' - s}{s'}\dfrac{m' \sigma'}{k'} + \dfrac{\mu s}{k_1}\right)\left(1 + \dfrac{\partial q}{\partial p}\right) \\ \qquad + \dfrac{s' - s}{s'} m' \dfrac{\partial \sigma'_0}{\partial \zeta}\dfrac{\partial \zeta}{\partial p} + \mu' \dfrac{s}{s'}\dfrac{\partial s'}{\partial p}; \end{cases}$$

da aber nach den Gleichungen (28) und (30):

$$(40) \quad \begin{cases} m'\left(1 - \dfrac{s}{s'}\right)\dfrac{\partial \sigma'_0}{\partial \zeta}\dfrac{\partial \zeta}{\partial p} = \left(1 - \dfrac{s}{s'}\right)\dfrac{\partial \sigma'_0}{\partial \zeta}\dfrac{\partial \mu'}{\partial p} \\ \qquad = - \left(1 - \dfrac{s}{s'}\right)\left[\dfrac{\mu'}{s'}\dfrac{\partial s'}{\partial p} - \dfrac{\mu'}{k'}\left(1 + \dfrac{\partial q}{\partial p}\right)\right] \dfrac{\dfrac{\partial \sigma'_0}{\partial \zeta}}{1 - \dfrac{1}{s'}\dfrac{\partial \sigma'_0}{\partial \zeta}}, \end{cases}$$

so erhält man:

$$(41) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial w}{\partial p} = - \left(\dfrac{s' - s}{s'}\dfrac{m' \sigma'}{k'} + \dfrac{\mu s}{k_1}\right)\left(1 + \dfrac{\partial q}{\partial p}\right) \\ \qquad + \dfrac{\dfrac{s' - s}{s'}\dfrac{\mu'}{k'}\dfrac{\partial \sigma'_0}{\partial \zeta}\left(1 + \dfrac{\partial q}{\partial p}\right) + \mu' \dfrac{s}{s'}\left(1 - \dfrac{1}{s}\dfrac{\partial \sigma'_0}{\partial \zeta}\right)\dfrac{\partial s'}{\partial p}\dfrac{\partial p}{\partial q}}{1 - \dfrac{1}{s'}\dfrac{\partial \sigma'_0}{\partial \zeta}}. \end{cases}$$

Bezeichnet man weiter durch $\alpha$, $\alpha'$ und $\beta$ die den Werten $\sigma$, $\sigma'$ und $s$ entsprechenden Wärmeausdehnungscoefficienten, und vernachlässigt man die Grössen von der Ordnung $\alpha / k$, $\alpha' / k'$, $\beta / k_1$, so erhält man aus den Gleichungen $v = m\,\sigma$ und $w = m' \sigma' + \mu s$:

$$
(42)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial v}{\partial \theta} = m\,\sigma\,\alpha, \\[2mm] \dfrac{\partial w}{\partial \theta} = m'\,\sigma'\,\alpha' + m'\,\dfrac{\partial \sigma'_0}{\partial \zeta}\,\dfrac{\partial \zeta}{\partial \theta} + \mu\,s\,\beta + s\,\dfrac{\partial \mu}{\partial \theta} \\[2mm] \qquad - \left(\dfrac{m'\,\sigma'}{k'} + \dfrac{\mu\,s}{k_1}\right)\dfrac{\partial q}{\partial \theta}. \end{cases}
$$

Führt man die Ausdrücke (42) und (41) in die Gleichung (37) ein, so erhält man schliesslich:

$$
(43)\quad \begin{cases} \dfrac{h_p}{\theta} = \dfrac{s}{s'}\,\dfrac{\partial q}{\partial \theta}\left(1 + \dfrac{\partial q}{\partial p}\right) \\[2mm] \quad + \dfrac{\partial q}{\partial \theta}\,\dfrac{\dfrac{s'-s}{s'}\,\dfrac{\mu'}{k'}\,\dfrac{\partial \sigma'_0}{\partial \zeta}\left(1 + \dfrac{\partial q}{\partial p}\right) + \mu'\,\dfrac{s}{s'}\left(1 - \dfrac{1}{s}\,\dfrac{\partial \sigma'_0}{\partial \zeta}\right)\dfrac{\partial s'}{\partial q}\,\dfrac{\partial q}{\partial p}}{1 - \dfrac{1}{s'}\,\dfrac{\partial \sigma'_0}{\partial \zeta}} \\[2mm] \quad - m\,\sigma\,\alpha - \left(m'\,\sigma'\,\alpha' + m'\,\dfrac{\partial \sigma'_0}{\partial \zeta}\,\dfrac{\partial \zeta}{\partial p}\right. \\[2mm] \qquad \left. + \mu\,s\,\beta + s\,\dfrac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)\left(1 + \dfrac{\partial q}{\partial p}\right), \end{cases}
$$

wobei der Wert von $\partial q / \partial p$ aus der Gleichung (12) zu ermitteln ist und $\partial \sigma'_0 / \partial \zeta$ aus Erfahrung gegeben wird.

Was aber die Grössen:

$$
\frac{\partial q}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial \zeta}{\partial \theta} = \frac{1}{m'}\,\frac{\partial \mu'}{\partial \theta} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \mu}{\partial \theta} = -\,\frac{\partial \mu'}{\partial \theta}
$$

betrifft, so erweisen sich dieselben als leicht zu berechnende Functionen von $\partial \zeta_0 / \partial \theta$, wobei $\zeta_0$ die dem Druck $p_0$ entsprechende Concentration der betrachteten gesättigten Lösung bezeichnet und $\partial \zeta_0 / \partial \theta$ aus Erfahrung unmittelbar gegeben werden muss. Man hat nämlich zwei Gleichungen (10) und (12):

$$
(44)\qquad \varphi(q, s', \theta) = R\,\theta, \quad \mu'\,s' = m'\,\sigma',
$$

wozu noch das Integral der Gleichung (12) hinzuzufügen ist, das man entweder in der Form:

$$
(45)\qquad q = \psi(q_0),
$$

oder für den speciellen Fall, wo $\varphi = q\,s'$, in der Form der Gleichung (24) darstellen kann, wobei $q_0$ den dem **Druck** $p_0$ entsprechenden Wert von $q$ bezeichnet. Mit Hülfe der oben angeführten Gleichungen (43) und (44) kann man die Grössen:

$$
\frac{\partial q}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial \mu'}{\partial \theta} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \zeta}{\partial \theta} = \frac{1}{m'}\,\frac{\partial \mu'}{\partial \theta}
$$

---

durch die Grösse $\partial \bar{q}_0 / \partial \theta$ ausdrücken. Da aber für den Fall, wo $p = p_0$ wird, die Gleichungen (44) in:

$$\varphi(q_0, s'_0, \theta) = R\theta, \quad \mu'_0 s'_0 = m' \sigma'_0$$

übergehen, so lässt sich $\partial q_0 / \partial \theta$ durch:

$$\frac{1}{m'} \frac{\partial \mu'_0}{\partial \theta} = \frac{\partial \zeta_0}{\partial \theta} \tag{46}$$

ausdrücken.

5. Die Berechnung von $C$ lässt sich auf folgende Weise ausführen. Man hat aus (35) und (36):

$$\frac{\partial C}{\partial m'} = \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{h_{m'}}{\partial \theta}\right) = \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{\partial w}{\partial m'} \frac{\partial q}{\partial \theta}\right), \tag{47}$$

woraus folgt:

$$C = \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\left(w \frac{\partial q}{\partial \theta} + \chi(p, \theta)\right), \tag{48}$$

wobei $\chi$ eine willkürliche Function bezeichnet. Berücksichtigt man aber, dass andererseits:

$$\frac{\partial C}{\partial p} = \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{h_p}{\theta}\right), \tag{49}$$

so erhält man aus den Gleichungen (48) und (37):

$$\left\{\begin{aligned} &\theta \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{\partial w}{\partial p} \frac{\partial q}{\partial \theta} + w \frac{\partial^2 q}{\partial \theta\, \partial p} + \frac{\partial \chi}{\partial p}\right) \\ &\qquad = \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{\partial w}{\partial p} \frac{\partial q}{\partial \theta} - \frac{\partial v}{\partial \theta} - \frac{\partial w}{\partial \theta}\left(1 + \frac{\partial q}{\partial p}\right)\right), \end{aligned}\right. \tag{50}$$

woraus folgt:

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial \chi}{\partial p} &= - w \frac{\partial^2 q}{\partial \theta\, \partial p} - \frac{\partial v}{\partial \theta} - \frac{\partial w}{\partial \theta}\left(1 + \frac{\partial q}{\partial p}\right) \\ &= - \frac{\partial}{\partial \theta}\left[v + w\left(1 + \frac{\partial q}{\partial p}\right)\right]. \end{aligned}\right. \tag{51}$$

Bezeichnet man durch $f(\theta)$ eine willkürliche Function der Temperatur, so ergiebt sich aus den Gleichungen (51) und (48):

$$C = f(\theta) + \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\left(w \frac{\partial q}{\partial \theta}\right) - \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \int \left[v + w\left(1 + \frac{\partial q}{\partial p}\right)\right] dp. \tag{52}$$

Aus den Gleichungen (7) und (8) erhält man:

$$w = m' \sigma' + \mu s = \mu' s' + \mu s = M s + m' \sigma' \frac{s' - s}{s'}, \tag{53}$$

wobei $M = \mu' + \mu$ ist und constant bleibt. Es folgt weiter

$$(54)\quad \begin{cases} w\left(1+\frac{\partial q}{\partial p}\right) = \left(M s + m'\sigma' \frac{s'-s}{s'}\right)\frac{\sigma}{\sigma'}\frac{s'}{s'-s} \\ \qquad = M s\left(1+\frac{\partial q}{\partial p}\right) + m'\sigma, \end{cases}$$

da aber

$$(55)\quad \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \theta^2} = 0 \quad \text{und folglich} \quad \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}(m'\sigma) = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2} = 0$$

anzunehmen ist, so hat man:

$$(56)\quad \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}\int\left[v + w\left(1+\frac{\partial q}{\partial p}\right)\right] d p = \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}\int M s\left(1+\frac{\partial q}{\partial p}\right) d p.$$

Berücksichtigt man weiter, dass

$$(57)\quad s = s_0 - \frac{s_0}{k_1}(p+q-p_0), \quad \frac{\partial s_0}{\partial \theta} = \beta, \quad \frac{s}{k_1} = \frac{s_0}{k_1}, \quad \frac{\partial p_0}{\partial \theta} =$$

so folgt:

$$(58)\quad \begin{cases} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}\int M s\left(1+\frac{\partial q}{\partial p}\right) d p \\ \qquad = M\frac{\partial^2}{\partial \theta}\left[s_0 - \frac{s_0}{k_1}\tfrac{1}{2}(p+q-p_0)\right](p+q-\text{[illegible]} \\ \qquad = M\left[s\frac{\partial^2 q}{\partial \theta^2} + 2 s \beta \frac{\partial q}{\partial \theta} - \frac{s}{k_1}\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)^2\right]. \end{cases}$$

Ausserdem berechnet man mit Hülfe der Gleichung (42):

$$(59)\quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial \theta}\left(w\frac{\partial q}{\partial \theta}\right) = \left[m'\sigma'\alpha' + m'\frac{\partial \sigma'_0}{\partial \zeta}\frac{\partial \zeta}{\partial \theta} + \mu s \beta + s\frac{\partial \mu}{\partial \theta} \right. \\ \qquad \left. - \left(\frac{m'\sigma'}{k'} + \frac{\mu s}{k_1}\right)\frac{\partial q}{\partial \theta}\right]\frac{\partial q}{\partial \theta} + (m'\sigma' + \mu s)\frac{\partial^2 q}{\partial \theta^2} \end{cases}$$

demzufolge erhält man aus den Gleichungen (59), (58) und (5

$$(60)\quad \begin{cases} C = f'(\theta) + \left[m'\sigma'\alpha' + (\mu - 2M)\beta + m'\frac{\partial \sigma'_0}{\partial \zeta}\frac{\partial \zeta}{\partial \theta}\right. \\ \qquad \left. + s\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right]\theta\frac{\partial q}{\partial \theta} - \left[\frac{m'\sigma'}{k'} + \frac{(\mu - M)s}{k_1}\right]\theta\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)^2 \\ \qquad + [m'\sigma' + (\mu - M)s]\,\theta\frac{\partial^2 q}{\partial \theta}, \end{cases}$$

wobei $f'(\theta)$ aus Erfahrung zu ermitteln ist und die Gröss

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial q}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial^2 q}{\partial \theta^2}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial \theta}$$

durch $\partial \zeta_0 / \partial \theta$ auf die schon oben erwähnte Weise sich a drücken lassen.

Für den Fall, wo eine gesättigte Lösung nebst dem ungelöst gebliebenen Stoff auf adiabatischem Wege und ohne Zuführung des Lösungsmittels zusammengedrückt wird, ergiebt sich der entsprechende Zuwachs des aufgelösten Stoffs gleich

$$d\mu' = \left(\frac{\partial \mu'}{\partial p} + \frac{\partial \mu'}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial p}\right) dp, \tag{61}$$

oder, da

$$C d\theta + h_p dp = 0, \quad \frac{\partial \mu'}{\partial \theta} = m' \frac{\partial \zeta}{\partial \theta},$$

so erhält man:

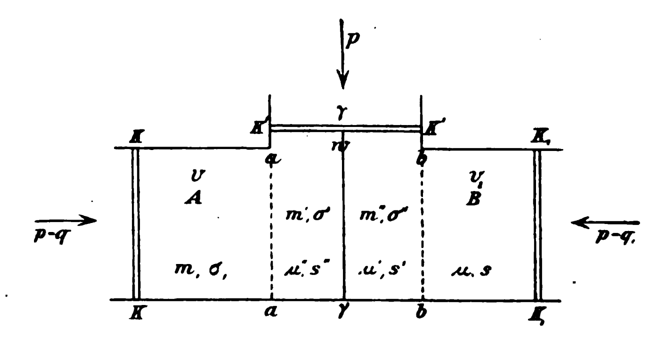
$$d\mu' = \left(\frac{\partial \mu'}{\partial p} - \frac{m' C}{h_p}\frac{\partial \zeta}{\partial \theta}\right) dp, \tag{62}$$

wobei $\partial \mu' / \partial p$ durch die Gleichung (31) gegeben wird. Da nun $h_p$ negativ ist und die Concentration einer gesättigten Lösung sowohl durch den Druck als durch die Temperaturerhöhung überhaupt vergrössert wird, so muss auch der Wert von $\partial \mu'$ in (62) bei dem positiven $dp$ auch positiv ausfallen.

6. Nun will ich zu dem Fall übergehen, wo zwei Flüssigkeiten ineinander sich auflösen, aber dabei zwei verschiedene gesättigte Lösungen bilden, die sich miteinander nicht vermischen. Jede der beiden Flüssigkeiten $A$ und $B$ tritt dabei in dreierlei Phasen hervor: 1. als reine Flüssigkeit; 2. als ein Bestandteil der ersten Lösung, worin sie etwa als Lösungsmittel betrachtet werden kann; 3. als ein Bestandteil der zweiten gesättigten Lösung, worin sie etwa als ein in der anderen Flüssigkeit aufgelöster Stoff betrachtet werden kann. Einen umkehrbaren Uebergang der beiden Flüssigkeiten von der einen Phase zur anderen kann man sich auf folgende Weise versinnlichen.

Man stelle sich einen Behälter vor, der mittels zweier halbdurchdringlichen Membranen $a\,a$ und $b\,b$ in drei Abteilungen geteilt ist; die eine Membran $a\,a$ sei nur für die Flüssigkeit $A$ durchdringlich, die andere nur für die Flüssigkeit $B$ (vgl. Figur). Jede Abteilung sei mit einem beweglichen Kolben versehen, wodurch der entsprechende Volumeninhalt beliebig geändert werden kann. Der Raum zwischen der ersten Membran $a\,a$ und dem ersten Kolben $K K$ sei mit der Flüssigkeit $A$ gefüllt; der Raum zwischen der zweiten Membran und dem entsprechenden Kolben $K_1 K_1$ sei mit der Flüssigkeit $B$ gefüllt, und schliesslich sei der Raum zwischen den beiden Membranen und dem

dieser Abteilung zugehörenden Kolben $K'K'$ von den beiden sich miteinander nicht vermischenden gesättigten Lösungen eingenommen, die sich miteinander an der Trennungsfläche $\gamma\gamma$ berühren. Es sei nun vorausgesetzt, dass ein äusserer Druck $p$ auf jede Flächeneinheit des die beiden Lösungen abschliessenden Kolben $K'K'$ wirkt. Damit die beiden anderen Kolben in Gleichgewicht bleiben, muss man einen Druck $p - q$ auf jede Flächeneinheit des die reine Flüssigkeit $A$ abschliessenden Kolben $KK$, und einen Druck $p - q_1$ auf jede Flächeneinheit des die Flüssigkeit $B$ abschliessenden Kolbens $K_1 K_1$ wirken



lassen. Die Grössen $q$ und $q_1$ stellen dabei die osmotischen Drucke in den beiden Lösungen dar, und zwar ist $q$ als der von dem in der Flüssigkeit $A$ aufgelösten Stoff $B$ ausgeübte Druck und $q_1$ als der von dem in der Flüssigkeit $B$ aufgelösten Stoff $A$ ausgeübte Druck zu betrachten. Sind die beiden Flüssigkeiten und die beiden Lösungen zusammendrückbar, so ist leicht zu ersehen, dass drei oben beschriebene Volumenräume unabhängig voneinander sich ändern können, wobei auch neue Mengen von den beiden Flüssigkeiten sich ineinander auflösen oder sich auseinander ausscheiden können. Bezeichnet man durch $v$ und $v_1$ die von den reinen Flüssigkeiten $A$ und $B$ entsprechend eingenommenen Volumenräume und durch $w$ — den Volumeninhalt der beiden gesättigten Lösungen, so ergiebt sich die bei den unendlich kleinen Aenderungen $dv$, $dv_1$ und $dw$ gegen die äusseren Kräfte geleistete Arbeit gleich

$$dL = (p - q)\,dv + (p - q_1)\,dv_1 + p\,dw. \tag{63}$$

Die drei unabhängigen Veränderlichen $v$, $v_1$ und $w$ können als Functionen der Temperatur $\theta$ und dreier anderen unabhängigen Veränderlichen $p$, $m$ und $\mu$ betrachtet werden, wobei $m$ und $\mu$ die Massenmengen der Flüssigkeiten $A$ und $B$ in den Volumenräumen $v$ und $v_1$ entsprechend bezeichnen. Deshalb kann $dL$ auf folgende Weise dargestellt werden:

$$(64)\quad \left\{\begin{aligned} L\,d = & \left[(p-q)\frac{\partial v}{\partial m} + (p-q_1)\frac{\partial v_1}{\partial m} + p\frac{\partial w}{\partial m}\right] dm \\ & + \left[(p-q)\frac{\partial v}{\partial \mu} + (p-q_1)\frac{\partial v_1}{\partial \mu} + p\frac{\partial w}{\partial \mu}\right] d\mu \\ & + \left[(p-q)\frac{\partial v}{\partial p} + (p-q_1)\frac{\partial v_1}{\partial p} + p\frac{\partial w}{\partial p}\right] dp \\ & + \left[(p-q)\frac{\partial v}{\partial \theta} + (p-q_1)\frac{\partial v_1}{\partial \theta} + p\frac{\partial w}{\partial \theta}\right] d\theta . \end{aligned}\right.$$

Schreibt man nun die Bedingungen auf, dass $dL$ bei constanter Temperatur ein vollständiges Differential sein muss, so ersieht man, dass $q$ und $q_1$ als Functionen von $p$ betrachtet werden müssen, und dass

$$(65)\quad \left\{\begin{aligned} & \left(1 - \frac{\partial q}{\partial p}\right)\frac{\partial v}{\partial m} + \left(1 - \frac{\partial q_1}{\partial p}\right)\frac{\partial v_1}{\partial m} + \frac{\partial w}{\partial m} = 0, \\ & \left(1 - \frac{\partial q}{\partial p}\right)\frac{\partial v}{\partial \mu} + \left(1 - \frac{\partial q_1}{\partial p}\right)\frac{\partial v_1}{\partial \mu} + \frac{\partial w}{\partial \mu} = 0 \end{aligned}\right.$$

sein muss. Die Functionen $q$ und $q_1$ sind dabei als unabhängig von $m$ und $\mu$ zu betrachten, da die beiden Lösungen bei allen voneinander unabhängigen Aenderungen der Werte von $m$ und $\mu$ stets gesättigt bleiben.

Man bezeichne durch $\sigma$, $\sigma'$, $\sigma''$ die specifischen Volumina, die die Flüssigkeit $A$ in ihren drei Phasen besitzt: als reine Flüssigkeit, als Lösungsmittel und als Lösungsstoff; durch $m$, $m'$, $m''$ bezeichne man die den erwähnten Phasen entsprechenden Massenmengen derselben Flüssigkeit, durch $s$, $s'$, $s''$ und $\mu$, $\mu'$, $\mu''$ bezeichne man schliesslich die specifischen Volumina und die entsprechenden Massenmengen für die drei Phasen der zweiten Flüssigkeit. Demzufolge kann man schreiben:

$$(66)\qquad v = m\sigma, \quad v_1 = \mu s, \quad w = m'\sigma' + \mu' s',$$

wobei

$$(67)\qquad m'\sigma' = \mu'' s'', \quad \mu' s' = m''\sigma'',$$

$$(68)\qquad dm + dm' + dm'' = 0, \quad d\mu + d\mu' + d\mu'' = 0,$$

$$(69)\qquad \sigma'' > \sigma' > \sigma, \quad s'' > s' > s, \quad s'' > \sigma', \quad \sigma'' > s'.$$

Aus den Gleichungen (66) erhält man:

$$(70)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial v}{\partial m} = \sigma, \quad \dfrac{\partial v_1}{\partial m} = 0, \quad \dfrac{\partial v}{\partial \mu} = 0, \quad \dfrac{\partial v_1}{\partial \mu} = s, \\ \dfrac{\partial w}{\partial m} = \dfrac{\partial m'}{\partial m}\sigma' + \dfrac{\partial \mu'}{\partial m}s', \quad \dfrac{\partial w}{\partial \mu} = \dfrac{\partial m'}{\partial \mu}\sigma' + \dfrac{\partial \mu'}{\partial \mu}s' \end{cases}$$

Demzufolge verwandeln sich die Gleichungen (65) in

$$(71)\quad 1 - \frac{\partial q}{\partial p} = -\frac{1}{\sigma}\frac{\partial w}{\partial m}, \quad 1 - \frac{\partial q_1}{\partial p} = -\frac{1}{s}\frac{\partial w}{\partial \mu}.$$

Berechnet man weiter aus den Gleichungen (67) und

$$(72)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial m'}{\partial m} = -\dfrac{1}{1 - \dfrac{s'\sigma'}{s''\sigma''}}, \quad \dfrac{\partial \mu'}{\partial m} = \dfrac{\sigma'}{s''}\dfrac{1}{1 - \dfrac{s'\sigma'}{s''\sigma''}}, \\ \dfrac{\partial \mu'}{\partial \mu} = -\dfrac{1}{1 - \dfrac{s'\sigma'}{s''\sigma''}}, \quad \dfrac{\partial m'}{\partial \mu} = \dfrac{s'}{\sigma''}\dfrac{1}{1 - \dfrac{s'\sigma'}{s''\sigma''}}, \\ \dfrac{\partial w}{\partial m} = -\sigma'\dfrac{s'' - s'}{s''}\dfrac{1}{1 - \dfrac{s'\sigma'}{s''\sigma''}}, \\ \dfrac{\partial w}{\partial \mu} = -s'\dfrac{\sigma'' - \sigma'}{\sigma''}\dfrac{1}{1 - \dfrac{s'\sigma'}{s''\sigma''}}, \end{cases}$$

so erhält man aus (71):

$$(73)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial q}{\partial p} = 1 - \dfrac{\sigma'}{\sigma}\dfrac{s'' - s'}{s''}\dfrac{1}{1 - \dfrac{s'\sigma'}{s''\sigma''}}, \\ \dfrac{\partial q_1}{\partial p} = 1 - \dfrac{s'}{s}\dfrac{\sigma'' - \sigma'}{\sigma''}\dfrac{1}{1 - \dfrac{s'\sigma'}{s''\sigma''}}. \end{cases}$$

Beachtet man die Grössenverhältnisse

$$\sigma'' > \sigma' > \sigma, \quad s'' > s' > s, \quad s'' > s', \quad \sigma'' > s',$$

so ersieht man aus den obigen Formeln (73), dass die b osmotischen Drucke $q$ und $q_1$, abgesehen von besonderen nahmefällen, durch den äusseren Druckzuwachs $dp$ über vergrössert werden. Die erwähnten Ausnahmefälle finden wenn etwa $\sigma'$ gegen $\sigma$ oder $s'$ gegen $s$ zu gross ausfällt.

7. Nun wollen wir die Zuwächse $d\mu''$ und $dm''$ de gelösten Flüssigkeitsmengen für den Fall berechnen, w

äussere Druck $p$ um $dp$ sich vergrössert. Bezeichnet man durch $k'$ den Elasticitätscoefficienten der ersten Lösung, woselbst die Flüssigkeit $A$ als Lösungsmittel betrachtet wird durch $\zeta$ die Concentration derselben Lösung, durch $k_1'$ und $\zeta_1$ den Elasticitätscoefficienten und die Concentration der zweiten Lösung, und beachtet man, dass

$$\sigma' = \sigma_0' - \frac{\sigma_0'}{k'}(p - p_0), \quad s' = s_0' - \frac{s_0'}{k_1'}(p - p_0),$$

wobei $\sigma_0'/k'$ und $s_0'/k_1'$ unabhängig von der Concentration angenommen werden können, so lässt sich schreiben:

$$(74) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial \sigma'}{\partial p} = -\dfrac{\sigma'}{k'} + \dfrac{\partial \sigma_0'}{\partial \zeta}\dfrac{\partial \zeta}{\partial p} \\ \dfrac{\partial s'}{\partial p} = -\dfrac{s'}{k_1'} + \dfrac{\partial s_0'}{\partial \zeta_1}\dfrac{\partial \zeta_1}{\partial p'}, \end{cases}$$

wobei

$$(75) \quad \zeta = \frac{\mu''}{m'} = \frac{\sigma'}{s''}, \quad \zeta_1 = \frac{m''}{\mu'} = \frac{s'}{\sigma''}.$$

Da aber nach den Gleichungen (68)

$$(76) \quad \frac{\partial m'}{\partial p} + \frac{\partial m''}{\partial p} = 0, \quad \frac{\partial \mu'}{\partial p} + \frac{\partial \mu''}{\partial p} = 0,$$

so folgt:

$$(77) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial \zeta}{\partial p} = \dfrac{1}{m'}\left(\dfrac{\partial \mu''}{\partial p} + \zeta\dfrac{\partial m''}{\partial p}\right), \\ \dfrac{\partial \zeta_1}{\partial p} = \dfrac{1}{\mu'}\left(\dfrac{\partial m''}{\partial p} + \zeta_1\dfrac{\partial \mu''}{\partial p}\right). \end{cases}$$

Differenzirt man nun die Gleichungen (67)

$$\mu'' s'' = m' \sigma', \quad m'' \sigma'' = \mu' s'$$

nach $p$ und beachtet man (74), (75) und (77), so erhält man:

$$(78) \quad \begin{cases} \dfrac{1}{\mu''}\left(1 - \dfrac{1}{s''}\dfrac{\partial \sigma_0'}{\partial \zeta}\right)\left(\dfrac{\partial \mu''}{\partial p} + \zeta\dfrac{\partial m''}{\partial p}\right) = -\dfrac{1}{s''}\dfrac{\partial s''}{\partial q}\cdot\dfrac{\partial q}{\partial p} - \dfrac{1}{k'}, \\ \dfrac{1}{m''}\left(1 - \dfrac{1}{\sigma''}\dfrac{\partial s_0'}{\partial \zeta_1}\right)\left(\dfrac{\partial m''}{\partial p} + \zeta_1\dfrac{\partial \mu''}{\partial p}\right) = -\dfrac{1}{\sigma''}\dfrac{\partial \sigma''}{\partial q_1}\cdot\dfrac{\partial q_1}{\partial p} - \dfrac{1}{k_1'}, \end{cases}$$

woraus folgt:

$$(79) \quad \begin{cases} \dfrac{1}{\mu''}\dfrac{\partial \mu''}{\partial p} = L - \dfrac{m''}{m'}M, \\ \dfrac{1}{m''}\dfrac{\partial m''}{\partial p} = M - \dfrac{\mu''}{\mu'}L, \end{cases}$$

wobei

$$
(80) \quad \begin{cases} L = \dfrac{-\dfrac{1}{s''}\dfrac{\partial s''}{\partial q}\dfrac{\partial q}{\partial p} - \dfrac{1}{k'}}{\left(1 - \dfrac{1}{s''}\dfrac{\partial \sigma_0'}{\partial \zeta}\right)(1 - \zeta\zeta_1)}, \\[2ex] M = \dfrac{-\dfrac{1}{\sigma''}\dfrac{\partial \sigma''}{\partial q_1}\dfrac{\partial q_1}{\partial p} - \dfrac{1}{k_1'}}{\left(1 - \dfrac{1}{\sigma''}\dfrac{\partial s_0'}{\partial \zeta_1}\right)(1 - \zeta\zeta_1)}, \end{cases}
$$

Die Massenverhältnisse $m''/m'$ und $\mu''/\mu'$ sind miteinander nur durch die Gleichung

$$
(81) \qquad \frac{m''}{m'}\,\frac{\mu''}{\mu'} = \zeta\zeta_1
$$

verbunden, da nur bei gewissen bestimmten Werten von $\zeta$ und $\zeta_1$ die beiden einander berührenden Lösungen unvermischt existiren können. Daraus folgt, dass die eine oder die andere von den beiden Massenverhältnissen im voraus so gewählt werden kann, dass die eine oder die andere von den Grössen $\partial\mu''/\partial p$ und $\partial m''/\partial p$ einen beliebig vorgeschriebenen Wert annimmt. Die durch den äusseren Druckzuwachs hervorgehobene Concentrationsveränderung jeder der beiden Lösungen ist dagegen vom Massenverhältnis der letzteren unabhängig. Man erhält nämlich, indem man die Ausdrücke (77) und (79) beachtet:

$$
(82) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial \zeta}{\partial p} = \zeta L(1 - \zeta\zeta_1), \quad \dfrac{\partial \zeta_1}{\partial p} = \zeta_1 M(1 - \zeta\zeta_1), \\[2ex] \dfrac{\partial}{\partial p}\left(\dfrac{\zeta}{\zeta_1}\right) = \dfrac{\zeta}{\zeta_1}(1 - \zeta\zeta_1)(L - M). \end{cases}
$$

Die Aenderung, die die ganze Massenmenge einer der Lösungen, z. B. $m' + \mu''$, durch den äusseren Druck erleidet, ergiebt sich gleich

$$
(83) \quad \frac{\partial(m' + \mu'')}{\partial p} = \frac{\partial(\mu'' - m'')}{\partial p} = \mu'' L(1 + \zeta_1) - m'' M(1 + \zeta),
$$

wobei der Einfluss des Massenverhältnisses wieder zur Geltung kommt.

8. Die Berechnung der thermodynamischen Coefficienten lässt sich für zwei Lösungen auf dieselbe Weise ausführen, wie im früher betrachteten Falle einer einzelnen Lösung. Stellt man nämlich die dem betreffenden thermodynamischen System zuzuführende Wärmemenge in der Form dar:

$$
(84) \qquad dQ = C\,d\theta + h_m\,dm + h_\mu\,d\mu + h_p\,dp,
$$

wobei die gegen äussere Kräfte geleistete Arbeit durch den Ausdruck (64), d. h. in der Form:

$$dL = P_m\, dm + P_\mu\, d\mu + P_p\, dp + K d\theta \tag{85}$$

gegeben wird, so hat man

$$\left\{\begin{array}{ll} \dfrac{h_m}{\theta} = \dfrac{\partial P_m}{\partial \theta} - \dfrac{\partial K}{\partial m}, & \dfrac{h_\mu}{\theta} = \dfrac{\partial P_\mu}{\partial \theta} - \dfrac{\partial K}{\partial \mu}, \\ \dfrac{h_p}{\theta} = \dfrac{\partial P_p}{\partial \theta} - \dfrac{\partial K}{\partial p}, & \dfrac{\partial C}{\partial m} = \theta \dfrac{\partial}{\partial \theta}\left(\dfrac{h_m}{\theta}\right), \\ \dfrac{\partial C}{\partial \mu} = \theta \dfrac{\partial}{\partial \theta}\left(\dfrac{h_\mu}{\theta}\right), & \dfrac{\partial C}{\partial p} = \theta \dfrac{\partial}{\partial \theta}\left(\dfrac{h_p}{\theta}\right). \end{array}\right. \tag{86}$$

Es folgt daraus, indem man mit Hülfe der Gleichung (64) die Bedeutung von $P_m$, $P_\mu$, $P_p$ und $K$ beachtet:

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{h_m}{\theta} = -\dfrac{\partial q}{\partial \theta}\dfrac{\partial v}{\partial m} - \dfrac{\partial q_1}{\partial \theta}\dfrac{\partial v_1}{\partial m}, \\ \dfrac{h_\mu}{\theta} = -\dfrac{\partial q}{\partial \theta}\dfrac{\partial v}{\partial \mu} - \dfrac{\partial q_1}{\partial \theta}\dfrac{\partial v_1}{\partial \mu}, \end{array}\right. \tag{87}$$

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{h_p}{\theta} = -\dfrac{\partial q}{\partial \theta}\dfrac{\partial v}{\partial p} - \dfrac{\partial q_1}{\partial \theta}\dfrac{\partial v_1}{\partial p} - \left(1 - \dfrac{\partial q}{\partial p}\right)\dfrac{\partial v}{\partial \theta} \\ \qquad - \left(1 - \dfrac{\partial q_1}{\partial p}\right)\dfrac{\partial v_1}{\partial \theta} - \dfrac{\partial w}{\partial \theta}. \end{array}\right. \tag{88}$$

Die Ausdrücke (87) verwandeln sich infolge der Gleichungen (70) in

$$\frac{h_m}{\theta} = -\sigma \frac{\partial q}{\partial \theta}, \qquad \frac{h_\mu}{\theta} = -s \frac{\partial q_1}{\partial \theta}. \tag{89}$$

Nimmt man weiter an, dass

$$\left\{\begin{array}{ll} \sigma = \sigma_0 - \dfrac{\sigma_0}{k}(p - q - p_0), & s = s_0 - \dfrac{s_0}{k_1}(p - q_1 - p_0), \\ \sigma' = \sigma'_0 - \dfrac{\sigma_0'}{k'}(p - p_0), & s' = s_0' - \dfrac{s_0'}{k_1'}(p - p_0), \end{array}\right. \tag{90}$$

und bezeichnet man durch $\alpha$ und $\alpha_1$ die Wärmeausdehnungscoefficienten der beiden Flüssigkeiten $A$ und $B$, durch $\alpha'$ und $\alpha_1'$ dagegen solche Coefficienten für die beiden Lösungen, so lässt sich berechnen:

$$(91)\qquad \frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{m\sigma}{k}\left(1-\frac{\partial q}{\partial p}\right),\quad \frac{\partial v_1}{\partial p} = -\frac{\mu s}{k_1}\left(1-\frac{\partial q_1}{\partial p}\right),$$

$$(92)\qquad \frac{\partial v}{\partial \theta} = m\sigma\left(\alpha + \frac{1}{k}\frac{\partial q}{\partial \theta}\right),\quad \frac{\partial v_1}{\partial \theta} = \mu s\left(\alpha_1 + \frac{1}{k_1}\frac{\partial q_1}{\partial \theta}\right),$$

$$(93)\qquad \frac{\partial w}{\partial \theta} = m'\frac{\partial \sigma'}{\partial \theta} + \sigma'\frac{\partial m'}{\partial \theta} + \mu'\frac{\partial s'}{\partial \theta} + s'\frac{\partial \mu'}{\partial \theta},$$

$$(94)\qquad \frac{\partial \sigma'}{\partial \theta} = \alpha'\sigma' + \frac{\partial \sigma_0'}{\partial \zeta}\frac{\partial \zeta}{\partial \theta},\quad \frac{\partial s'}{\partial \theta} = \alpha' s' + \frac{\partial s_0'}{\partial \zeta_1}\frac{\partial \zeta_1}{\partial \theta},$$

und da weiter:

$$(95)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial m'}{\partial \theta} + \dfrac{\partial m''}{\partial \theta} = 0, \quad \dfrac{\partial \mu'}{\partial \theta} + \dfrac{\partial \mu''}{\partial \theta} = 0, \\ \zeta = \dfrac{\mu''}{m'}, \quad \zeta_1 = \dfrac{m''}{\mu'}. \end{cases}$$

so erhält man:

$$(96)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial m'}{\partial \theta} = \dfrac{m'\zeta_1\dfrac{\partial \zeta}{\partial \theta} - \mu'\dfrac{\partial \zeta_1}{\partial \theta}}{1-\zeta\zeta_1}, \\ \dfrac{\partial \mu'}{\partial \theta} = \dfrac{\mu'\zeta\dfrac{\partial \zeta_1}{\partial \theta} - m'\dfrac{\partial \zeta}{\partial \theta}}{1-\zeta\zeta_1}. \end{cases}$$

Demzufolge geht die Gleichung (93) in die folgende üb

$$(97)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial w}{\partial \theta} = m'\left((\alpha'\sigma' + \dfrac{\partial \sigma_0'}{\partial \zeta}\dfrac{\partial \zeta}{\partial \theta}\right) + \mu'\left(\alpha_1' s' + \dfrac{\partial s_0'}{\partial \zeta_1}\dfrac{\partial \zeta_1}{\partial \theta}\right) \\ \quad + \dfrac{\sigma'\left(m'\zeta_1\dfrac{\partial \zeta}{\partial \theta} - \mu'\dfrac{\partial \zeta_1}{\partial \theta}\right) + s'\left(\mu'\zeta\dfrac{\partial \zeta_1}{\partial \theta} - m'\dfrac{\partial \zeta}{\partial \theta}\right)}{1-\zeta\zeta_1}, \end{cases}$$

und man erhält schliesslich:

$$(98)\qquad \begin{aligned} \frac{h_p}{\theta} &= -\alpha m\sigma\left(1-\frac{\partial q}{\partial p}\right) - \alpha_1\mu s\left(1-\frac{\partial q_1}{\partial p}\right) - \alpha' m'\sigma' - \alpha_1 \\ &\quad - m'\frac{\partial \zeta}{\partial \theta}\left(\frac{\sigma'\zeta_1 - s'}{1-\zeta\zeta_1} + \frac{\partial \sigma_0'}{\partial \zeta}\right) - \mu'\frac{\partial \zeta_1}{\partial \theta}\left(\frac{s'\zeta - \sigma'}{1-\zeta\zeta_1} + \frac{\partial s_0'}{\partial \zeta_1}\right). \end{aligned}$$

9. Die Berechnung von $C$ lässt sich auf folgende W ausführen. Aus den Gleichungen

$$\frac{\partial C}{\partial m} = -\theta\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sigma\frac{\partial q}{\partial \theta}\right),\quad \frac{\partial C}{\partial \mu} = -\theta\frac{\partial}{\partial \theta}\left(s\frac{\partial q_1}{\partial \theta}\right),$$

die aus den Gleichungen (86) und (89) folgen, erhält man

$$(99)\qquad C = -\theta\frac{\partial}{\partial \theta}\left(v\frac{\partial q}{\partial \theta} + v_1\frac{\partial q_1}{\partial \theta} + \psi(p,\theta)\right),$$

wobei $\psi$ aus der Gleichung

$$(100)\qquad \frac{\partial C}{\partial p} = \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{h_p}{\theta}\right)$$

zu bestimmen ist. Vergleicht man (99) und (100) und beachtet man die Gleichung (88), so erhält man:

$$(101)\qquad \frac{\partial \psi}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial \theta}\left[\left(1 - \frac{\partial q}{\partial p}\right)v + \left(1 - \frac{\partial q_1}{\partial p}\right)v_1 + w\right],$$

oder, indem man die Gleichungen (91) beachtet:

$$(102)\qquad \frac{\partial \psi}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial \theta}\left[w - k\frac{\partial v}{\partial p} - k_1 \frac{\partial v_1}{\partial p}\right].$$

Da man aber

$$\frac{\partial^2 k}{\partial \theta^2} = \frac{\partial^2 k_1}{\partial \theta^2} = \frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2} = \frac{\partial^2 v_1}{\partial \theta^2} = 0$$

setzen darf, so ergiebt sich schliesslich aus (102) und (99):

$$(103)\qquad C = f(\theta) - \frac{\partial}{\partial \theta}\left(v\frac{\partial q}{\partial \theta} + v_1 \frac{\partial q_1}{\partial \theta} + \frac{\partial}{\partial \theta}\int w\, d p\right),$$

wobei $f(\theta)$ eine aus Erfahrung zu bestimmende Function der Temperatur allein bezeichnet.

10. Um die Möglichkeit einer endgültigen Berechnung der oben betrachteten thermodynamischen Coefficienten einleuchtender darzustellen, wollen wir alle Grössen aufzählen, die in den vorher angeführten Formeln zur erwähnten Berechnung beitragen. Es sind nämlich 32 Grössen, wovon

$$m,\ \sigma,\ \sigma_0 \quad \text{und} \quad \mu,\ s,\ s_0$$

die beiden reinen Flüssigkeiten $A$ und $B$,

$$m',\ \sigma',\ \mu'',\ s'',\ q,\ \zeta \quad \text{und} \quad \mu'\ s',\ m'',\ \sigma'',\ q_1,\ \zeta_1,$$

$$m_0',\ \sigma_0',\ \mu_0'',\ s_0'',\ q_0,\ \zeta_0 \quad \text{und} \quad \mu_0',\ s_0',\ m_0'',\ \sigma_0'',\ q_{1,0},\ \zeta_{1,0}$$

die beiden einander berührenden Lösungen charakterisiren, und ausserdem sind $p$ und $p_0$ hinzuzufügen. Die folgenden 14 von diesen Grössen müssen als im voraus gegeben betrachtet werden:

$$m,\ \sigma_0,\quad m_0',\ \sigma_0',\ \zeta_0,\ q_0,\quad \mu_0',\ s_0',\ \zeta_{1,0},\ q_{1,0},\quad \mu,\ s_0,\ p,\ p_0.$$

Die folgenden 18 Gleichungen verbinden die letztgenannten bekannten Grössen mit den übrigen 18 unbekannten: zuerst die beiden simultanen Differentialgleichungen (73); dazu sind

die den Zustandsgleichungen der Gase entsprechenden Ausdrücke:

$$\varphi(q, s'', \theta) = R\theta, \quad \varphi_1(q_1, \sigma'', \theta) = R_1\theta.$$

$$\varphi(q_0, s_0'', \theta) = R\theta, \quad \varphi_1(q_{1,0}, \sigma_0'', \theta) = R_1\theta$$

zuzurechnen, die als zwei Gleichungen gelten, und ausserdem:

$$\mu' s' = m'' \sigma'', \quad m' \sigma' = \mu'' s'', \quad \zeta = \frac{\mu''}{m'}, \quad \zeta_1 = \frac{m''}{\mu'},$$

$$\mu_0' s_0' = m_0'' \sigma_0'', \quad m_0' \sigma_0' = \mu_0'' s_0'', \quad \zeta_0 = \frac{\mu_0''}{m_0'}, \quad \zeta_{1,0} = \frac{m_0''}{\mu_0''},$$

$$m' + m'' = m_0' + m_0'', \quad \mu_0' + \mu_0'' = \mu_0' + \mu_0'',$$

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\sigma_0}{k}(p - p - p_0), \quad s = s_0 - \frac{s_0}{k_1}(p - q_1 - p_0),$$

$$\sigma' = \sigma_0' - \frac{\sigma_0'}{k'}(p - p_0), \qquad s' = s_0' - \frac{s_0'}{k_1'}(p - p_0),$$

wobei $\sigma_0$ und $s_0$ als bekannte Functionen der Temperatur, und $\sigma_0'$ und $s_0'$ als bekannte Functionen der Concentration und der Temperatur zu betrachten sind.

In den als Fortsetzung der oben auseinandergesetzten Untersuchungen folgenden Beiträgen zur Thermodynamik ungesättigter Lösungen soll dieselbe Methode auf weitere Berechnungen angewandt werden.

Kiew, Februar 1901.

(Eingegangen 25. Februar 1901.)

### 5. *Ueber ein verbessertes Verfahren zur Herstellung ultraviolettempfindlicher Platten; von V. Schumann.*

Es ist bekannt, dass die Lichtempfindlichkeit und Intensität der Gelatinetrockenplatte von der Wellenlänge 220 $\mu\mu$ an nach den kürzeren Wellen hin beträchtlich abnehmen. Ich habe früher[1]) gezeigt, dass die Ursache dieser Abnahme in ungenügender Lichtdurchlässigkeit der Gelatine liegt. Das Bromsilber selbst kennt solche Empfindlichkeitsabnahme nicht. Das gilt auch dann noch, wenn es in Gegenwart sehr kleiner Mengen Gelatine zur Anwendung gelangt.

Hierauf gründete sich mein älteres Verfahren der Herstellung ultraviolettempfindlicher Platten[2]), das mir zur Erschliessung des Strahlengebietes jenseits 185 $\mu\mu$ verhalf. Dieses Verfahren war, wie ich bereits damals betonte[3]), noch mit Mängeln behaftet. Die Beseitigung dieser Mängel hat mich bis in die jüngste Zeit beschäftigt.

Auf diese Weise habe ich nach und nach eine Platte erlangt, die die frühere an Reinheit, Zartheit der Gradation bei gehöriger Intensität und an Zuverlässigkeit wesentlich übertrifft. Mit ihr führe ich jetzt bei wachsendem Erfolge meine Spectralaufnahmen im luftleeren Raume aus.

In seinen Grundzügen gestaltet sich das verbesserte Verfahren wie folgt. Man stellt eine sehr silberreiche Bromsilbergelatineemulsion her, lässt sie erstarren, wäscht und schmilzt sie in sehr viel Wasser, filtrirt und giesst sie auf nivellirte Glasplatten, worauf sich das Bromsilber absetzt. Eine halbe Stunde danach giesst man die Emulsion wieder herunter. Die auf der Platte zurückgebliebene feine Bromsilberschicht trocknet

1) V. Schumann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, 102. Abt. IIa. p. 415—475. 1893.
2) V. Schumann, l. c. p. 994—1024.
3) V. Schumann, l. c. p. 995.

ihrer Dünnheit wegen in kurzer Zeit ein. Gleich nach dem Trocknen kann die Platte zur photographischen Aufnahme verwendet werden.

Noch bessere Resultate erhält man, wenn die schwereren Bromsilberpartikel der Emulsion vor dem Filtriren beseitigt werden. Die Bildung des Plattenüberzuges, die ganz wie vorher erfolgt, erfordert in diesem Falle mehrere Stunden.

### Herstellung der Emulsion.

In seinen Einzelheiten gestaltet sich das Verfahren wie folgt.

Man bringt 9,0 g Bromkalium[1]), 4,5 g Gelatine Nelson I, 60 ccm destillirtes Wasser in einen Becherkolben von ungefähr $^1/_4$ Liter Inhalt, ferner 11,25 g Silbernitrat und 60 ccm de-

1) Enthält diese Emulsion anstatt des Bromsilbers andere Silberhaloide oder deren Gemische, dann nimmt sie andere photographische Eigenschaften an. Von meinen hierauf bezüglichen Resultaten gebe ich nachstehend die wesentlichsten.

1. Chlorsilbergelatine, mit Ueberschuss von Chloralkali hergestellt, giebt bei mässiger Empfindlichkeit kraftlose, sehr zum Schleiern neigende Schichten von feinem Korn.

2. Jodsilbergelatine, mit Jodalkaliüberschuss hergestellt, arbeitet glasklar, sehr intensiv, hat grobes, schwarzes Korn, ist jedoch wesentlich weniger empfindlich als Bromsilbergelatine.

3. Dieselbe, bei Silbernitratüberschuss erhalten. Sie unterscheidet sich von der vorhergehenden durch erhöhte, nahezu doppelte Empfindlichkeit, ist aber ihres unregelmässigen Verhaltens im Entwickler halber noch weniger zu empfehlen als die mit Jodkaliumüberschuss.

4. Chlorsilbergelatine, mit Chloralkaliüberschuss hergestellt. Sie schleiert wenig, hat sehr feines Korn, nur fehlt ihr die nötige Intensität.

5. Chlorjodsilbergelatine (Jodkaliumüberschuss). Sie schleiert leicht, nimmt im Pyro-Soda-Entwickler gern eine schmutzig ziegelrote Farbe an und giebt feinkörnige, kraftlose Bilder.

6. Bromjodsilbergelatine (Bromkaliumüberschuss). Sie ist hochempfindlich, übermässig intensiv und verschleiert leicht bis zur vollständigen Undurchsichtigkeit. Ihr Negativkorn vergrössert sich zuweilen so beträchtlich, dass es kleine Klumpen bildet. Zur Spectrographie ist sie unbrauchbar.

7. Gemisch aus Chlorsilbergelatine und Jodsilbergelatine. Es giebt schleierfreie, kräftige Negative bei weichen Halbtönen und feinem Korn. Seine Empfindlichkeit liegt der der Bromsilbergelatine näher als der der Jodsilbergelatine. Das einzige Präparat des verbesserten Verfahrens, das

stillirtes Wasser in eine Kochflasche von $^1/_8$ Liter Inhalt, und beide 20—30 Minuten später, in welcher Zeit die Gelatine gehörig gequollen ist, in ein Wasserbad von 50—60° C., worin sie bis zum erfolgten Schmelzen der Gelatine bleiben.

Alsdann wird bei braunem oder rotem Dunkelkammerlicht die Silberlösung in dünnem Strahle oder in kleinen Portionen in die fortwährend geschüttelte Gelatinelösung (nicht etwa die Gelatine in die Silberlösung) eingetragen und nach dem Verschliessen des Becherkolbens dessen Inhalt tüchtig durchgeschüttelt. Der Kolben kommt nun während einer halben Stunde in ein Wasserbad von 60° C.[1]), worauf sein Inhalt vorsichtig, damit die auf seinem Boden abgelagerte Menge klumpigen Bromsilbers möglichst zurückbleibt, in eine reichlich bemessene Porzellanschale ausgegossen wird. Die Schale setzt man ins Kalte (nicht über 4° C.) oder auf Eis, wo die Emulsion in 2—3 Stunden hinreichend erstarrt. Je fester die Emulsion wird, desto leichter und sauberer lässt sie sich zerkleinern, was dem jetzt folgenden Auswaschen voranzugehen hat.

Die mit einem Hornspatel in kleine Stücke zerschnittene Emulsion wird auf die Mitte eines ausgebreiteten Stückes Mull geschüttet, das man zu einem Beutel zusammenbindet. Den Beutel hängt man 2—3 Stunden in fliessendes Wasser, oder, wo solches nicht vorhanden ist, in ein hohes, mindestens 2 Liter fassendes Standglas, das mit Wasser von höchstens 14° C. gefüllt ist. Nach zehnmaligem Wasserwechsel, der viertelstündlich zu erfolgen hat, sind die löslichen Salze (KBr, $KNO_3$), um deren Beseitigung es sich hier handelt, herausgewaschen. Jetzt

---

neben der Bromsilbergelatine bei der Herstellung ultraviolettempfindlicher Platten grössere Beachtung verdient.

8. Gemisch aus Bromsilbergelatine und Jodsilbergelatine. Grobkörnig, von grosser Intensität, schleierfrei, jedoch wenig empfindlich.

Alle vorstehenden Angaben für die Grösse des Kornes beziehen sich auf die entwickelte und fixirte Platte. Das Korn der Emulsion, ebenso das der unentwickelten Platte ist durchschnittlich bedeutend kleiner. Die Grösse des Kornes der entwickelten Platte hängt vom Jodsilbergehalt der Schicht, auch von der Menge des dem Entwickler zugesetzten Bromkaliums ab.

1) Man kann den Kolben auch 7—10 Minuten in siedendes Wasser tauchen. Die Emulsion gewinnt dann sogar an Empfindlichkeit. Nur sind ihre Platten weniger haltbar, auch minder fleckenfrei.

nimmt man den Beutel aus dem Bade, drückt ihn zur Beseitigung des an der Gelatine haftenden Wassers leicht aus und hängt ihn in ein Becherglas von $1^1/_2$ Liter Inhalt, das 950 ccm frisch ausgekochtes, bis auf 55° C. abgekühltes Wasser enthält. Die Emulsion schmilzt darin in wenigen Minuten. Man rührt sie mit einem Glasstabe ruhig um und filtrirt sie zweimal durch Glaswolle — am besten durch lockige —, die 1 cm hoch fest in das Rohr des Trichters gestopft wird, in einen sauberen Becherkolben. Die Wollschicht soll so dicht sein, dass die Emulsion nur langsam hindurchläuft. Blasenbildung muss hier noch sorgfältiger als vorher beim Umrühren mit dem Glasstabe vermieden werden. Das geschieht am sichersten, wenn die Emulsion aus der Trichtermündung ohne Unterbrechung an der Flaschenwand entlang läuft.[1])

Nach dem Filtriren wird die Emulsion unverzüglich auf Glasplatten gegossen, wovon nachstehend die Rede sein wird.

Es hat sich nun gezeigt, dass Platten dieser Art an Oberflächenfehlern leiden, die schon vor der Entwickelung als Streifen und zahlreiche dunkle Punkte in der Durchsicht wahrnehmbar sind, und die sich auf Platten, die vor ihrer Verwendung einige Zeit aufbewahrt worden waren, mit dem Bilde zugleich entwickeln. Wo diese Flecke stören — meist sind es nur Schönheitsfehler —, da empfiehlt es sich, aus der Emulsion, die stets Bromsilberpartikel verschiedener Grösse enthält, die grobkörnigeren davon fortzuschaffen. Das geschieht, indem man die geschmolzene Emulsion, ehe sie filtrirt wird, in eine Schale mit flachem Boden ausgiesst, und darin $^3/_4$ Stunden stehen lässt. Hierbei setzt sich das schwerere Bromsilber, das die Fleckenbildung zu begünstigen scheint, zu Boden, und in der Flüssigkeit bleibt feinkörniges zurück, das nun reinere und zuverlässigere Schichten liefert. Das Absetzen in der Schale entspricht aber seinem Zwecke nur dann, wenn die Flüssigkeitsschicht bei der genannten Absetzungsdauer verhältnismässig kleine Dicke hat. Bei 4—5 mm dicker Schicht erlangte ich die besten Resultate.

---

1) Blasen verursachen kreisrunde Flecke, die im Negativ als durchsichtige Scheibchen auftreten.

**Vorbereitung der Glasplatten zum Begiessen.**

Die Glasplatten[1]) verlangen, wenn sie die ungewöhnlich grosse, zur Bildung des lichtempfindlichen Ueberzuges nötige Menge dünnflüssiger Emulsion ohne Gefahr des Abfliessens aufnehmen sollen, eine andere Präparation als gewöhnliche photographische Platten. Wollte man die gewöhnliche photographische Glasplatte verwenden, dann würde die Emulsion, schon ehe sie in gehöriger Menge aufgegossen wäre, abfliessen. Das tritt nicht ein, wenn man die scharfen Kanten der Platte abschleift. Dies geschieht am einfachsten auf mässig grobkörnigem Schmirgelleinen — Schmirgelpapier ist dazu weniger geeignet —, das man auf eine glatte Unterlage legt oder darauf festklebt. Man streicht mit der stark gegen die Schmirgelfläche geneigten (30°) Glasplatte[2]) unter hinreichendem Drucke mehrmals über diese hin, bis an Stelle der scharfen Plattenkante eine ununterbrochene rauhe Facette von ungefähr $^1/_2$ mm Breite entstanden ist. Diese Breite ist nebensächlich, Hauptsache ist, dass die scharfe Kante der zu begiessenden Plattenseite überall beseitigt und durch eine rauhe Fläche ersetzt wird. Andernfalls geben die unberührt gebliebenen Stellen leicht Anlass zum Abfliessen der Emulsion.

Hierauf werden die Platten eine Stunde oder länger in Salpetersäure eingetaucht, mit Wasser abgewaschen, mit einem sauberen Tuche abgetrocknet, geputzt und abgestäubt. Es ist zweckmässig, das Putzen kurz vor dem Begiessen vorzunehmen. Vergeht zwischen beiden längere Zeit, dann fliesst die Emulsion, weil die Platten sehr bald wieder Gase adsorbiren, minder gut.

Vor dem Begiessen legt man die Platten, die jetzt nochmals abzustäuben sind, in gegenseitigem Abstande von 1 bis

---

1) Falls aus der präparirten Platte kleine Plättchen hergestellt werden sollen — ich verwende meist solche von 13 × 37 mm —, nehme man Solinglas, das sich seiner Dünnheit wegen dazu besonders eignet.

2) Da Solinglas stets etwas gekrümmt ist, schleife man die Kanten der concaven Seite ab. Die Platte kommt dann (beim Begiessen) mit ihrer convexen Seite auf die nivellirte Platte zu liegen, worauf sie sich leichter fortschieben (beim Abgiessen der Emulsion) lässt als auf der concaven.

2 cm auf eine lange schmale, nivellirte Spiegelglasplatte, die auf 8—10 cm hohen Füssen ruht. Zur Erleichterung des später vorzunehmenden Abgiessens der Emulsion ist es ratsam, die Platten mit ihrer Längsseite 2—3 cm über den Rand der Spiegelglasplatte auf der Arbeitsseite herausstehen zu lassen.

### Das Begiessen der Platte.

Es soll möglichst gleich nach dem Auflegen derselben auf die nivellirte Spiegelglasscheibe und dem Filtriren der Emulsion vorgenommen werden. Kleine Platten begiesst man direct aus der Vorratsflasche, dem Becherkolben, den man zur Vermeidung von Blasenbildung mit seiner Mündung nahe über die Giessfläche hält; bei grösseren Platten misst man das Emulsionsquantum für jede Platte mit einer Mensur ab. Im ersteren Falle giesst man so lange Emulsion auf, bis die Platte damit bedeckt ist. Dazu sind für das Plattenformat von 13 × 18 cm 50—60 ccm erforderlich. Zu den Platten für meinen eigenen Bedarf — sie messen nur 9 × 13 cm — brauche ich 25 ccm. Man trachte immer danach, dass die vorderen, der Arbeitsseite zugekehrten Ecken früher als die hinteren bedeckt werden. Denn manchmal fliesst die Emulsion träge und breitet sich nicht bis an alle Ecken aus. Anstatt nun ein Uebermaass von Emulsion aufzugiessen, ist es ratsamer, deren Ausbreiten durch vorsichtiges und sehr mässiges Aufheben der der unbedeckten Ecke gegenüberliegenden Plattenseite nachzuhelfen. Und das lässt sich an der vorderen, weil vorstehenden Seite leichter als an der anderen ausführen. Man vermeide hierbei den Rand zu berühren, und drücke lieber mit ausgestrecktem Finger gegen die untere Fläche des über die Spiegelglasplatte vorstehenden Plattenteiles.

### Das Absetzen des Bromsilbers zur Bildung der lichtempfindlichen Schicht.

Die begossene Platte ist während des mehrstündigen Absetzens des Bromsilbers vor Staub zu hüten, da dieser zur Entstehung von Oberflächenfehlern Anlass giebt. Auch ist es zweckmässig, die Verdunstung zur Erhaltung der ursprünglichen Concentration der Emulsion nach Möglichkeit zu hem-

men. Ich erreiche beides, indem ich einen geräumigen, innen mit Schellackfirniss überzogenen Pappenkasten lichtdicht über die mit den Platten bedeckte Spiegelglasscheibe decke. Die Zimmertemperatur soll, während sich der Ueberzug bildet, nicht unter 18° C. sein. In 3—4 Stunden hat sich eine genügende Menge Bromsilber abgelagert. Darüber steht eine silberarme Emulsion von milchigem Aussehen. Es kommt nun darauf an, diese ohne Schädigung der Schicht abzugiessen. Dies ist der einzige Teil des ganzen Verfahrens, der besondere Aufmerksamkeit verlangt, wenn nicht der Erfolg des ganzen Plattengusses in Frage gestellt werden soll.

### Das Abgiessen der Emulsion.

Man verfährt dabei in folgender Weise, und zwar beginnt man stets mit der ersten Platte links, wenn man die Spiegelglasplatte vor sich hat. Die Platte wird nun so weit über den nächsten (linken) Rand der Unterlage hinausgeschoben, dass sie ungefähr $^{4}/_{10}$ ihrer Länge darüber hinausragt. Darunter stellt man eine tiefe Abdampfschale, die 1—2 cm breiter als die Platte ist.[1]) Hebt man jetzt die Platte von unten her mit dem Zeigefinger der linken Hand derart hoch, dass sie sich, um die Kante der Spiegelglasscheibe drehend, mit ihrem freistehenden Ende in die Schale senkt, wobei die Emulsion über die beiden Ecken abfliesst, so darf man ihre beiden aufgehobenen Ecken vom Rande her, wobei man nicht Gefahr läuft die Bromsilberschicht zu berühren, anfassen, sie selbst aufrichten und geneigt, die Schicht nach unten gekehrt, auf ein mit Fliesspapier bedecktes Brett, das eine Reihe senkrechter Holzstäbe trägt, gelehnt an diese, zum Trocknen aufstellen. Beim Abgiessen und Ueberführen auf das Trocken-

1) Die Platten schiebt man am besten mit einem Messer fort, das man mit der Spitze gegen die untere Kante des Plattenrandes stemmt, wo Berührung mit der Emulsion, die unter allen Umständen vermieden werden muss, ausgeschlossen ist. Will man die Platte mit der Hand direct dirigiren, dann hüte man sich, die obere Plattenkante mit dem Finger zu berühren. Denn in dem Augenblicke, wo dies geschieht, fliesst die Emulsion an der Berührungsstelle herunter und umspült in wenig Secunden nicht nur die beteiligte Platte, sondern auch die übrigen, was ein Misslingen des ganzen Plattengusses zur Folge hat.

brett halte man die Platte zur Verhinderung der Streifenbildung so, dass die den Rand entlang laufende Emulsion ihren Weg nicht quer über den Bromsilberüberzug nehmen könne. Die Streifenbildung beschränkt sich dann auf die nächste Umgebung des Randes, den man bei kleinen Formaten, wie ich sie beispielsweise zu meinen Vacuumaufnahmen nötig habe, ohnehin wegschneidet, und der bei grösseren Platten deshalb nicht schadet, weil er nur auf eine Breite von wenigen Millimetern Oberflächenfehler aufweist. Uebrigens entwickeln sich diese Fehler nur auf älteren Platten, während frischpräparirte davon frei sind.

Der Abdampfschale ist dort, wo häufiger Platten präparirt werden, die folgende Anordnung vorzuziehen, da man mit ihr schneller und sicherer arbeitet. Ich verwende sie seit Jahr und Tag. Vor das linke Ende der nivellirten Spiegelglasplatte setzt man eine geräumige Entwicklerschale mit flachem Boden und in diese hinein eine schiefe Ebene — man kann sich eine solche leicht aus einer mit einem mit Siegellack angekitteten Fusse versehenen Glasplatte herstellen —, die vom Rande der nivellirten Platte aus hinab auf den Boden der Schale führt. $^1/_2$ cm vom Rande entfernt ist auf der schiefen Ebene eine Reihe kleiner äquidistanter Glasleistchen so aufgekittet, dass sie der präparirten Platte, wenn man sie an die Leistchen anschiebt, die vorschriftsmässige Stellung beim Aufrichten sichert und gleichmässigen Abfluss der Emulsion über die schiefe Ebene hinab in die Schale vermittelt.

### Das Trocknen des Ueberzuges.

Das Trocknen der abgegossenen Platte kann im staubfreien Zimmer oder in einem Plattentrockenschranke erfolgen. Letzteres ist vorzuziehen, weil der Ueberzug gegen bewegte Luft sehr empfindlich ist. In solcher bekommt er Trockenzonen, die sich im Negativ durch wechselnde Intensität der Schicht und markante Linien bemerkbar machen. Die Gefahr der Zonenbildung ist bei diesem Ueberzuge, weil er sehr rasch trocknet, grösser als bei der gewöhnlichen Gelatinetrockenplatte. Zum Trocknen genügt unter Umständen schon eine Viertelstunde. In meinem Trockenschranke, den ich in diesem Falle

nicht ventilire, brauchen diese Platten $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde. Nur der an der Ablaufkante regelmässig auftretende Emulsionswulst erhält sich seiner grösseren Dicke halber länger feucht. Wo die Platte möglichst bald nach dem Abgiessen exponirt werden soll, kann man ihn unbedenklich mit einem Streifen Fliesspapier wegwischen.

### Die Aufbewahrung der Platten.

Ich lege meine Platten paarweise, Schicht gegen Schicht, mit einer wenige Millimeter breiten Zwischenlage aus Fliesspapier zwischen den Rändern zusammen und wickle sie in schwarzes Papier ein. Mehr als ein Paar zu einem Packet zu vereinigen ist der Verletzlichkeit des Ueberzuges wegen nicht ratsam. Die Packete werden in einem Plattenschranke oder lichtsicheren Kasten in trockner Luft aufbewahrt.

Unverpackte Platten neigen früher zur Verschleierung als verpackte. Platten, die kurz nach ihrer Herstellung verbraucht werden sollen, kann man unbedenklich acht, auch vierzehn Tage an einem lichtsicheren Orte unverpackt aufbewahren. Nur möchte ich vor Weissblechbehältern warnen. Gegen Berührung mit Zinn ist die Schicht ausserordentlich empfindlich.[1]) Es scheint, als verursache dieses Metall auch ohne directe Berührung[2]) Schleier.

1) Das beweist folgender Fall. Als ich eine solche Platte beim Belichten im Vacuumspectrographen in Wasserstoffgas von wenigen Millimetern Druck auf der Schichtseite mit einem mit Ausschnitt versehenen Zinnfolieblatte bedeckte, verschleierte sie höchst intensiv. Zum Teil wurde das Bromsilber zu glänzendem Metall reducirt. Die Strahlen hatten in diesem Falle keinen Anteil an der Schwärzung der Schicht. Bei den in einer Messingcasette belichteten Platten trat diese Erscheinung nie auf. — Hierauf machte ich folgenden Versuch. Zwei Platten wurden bei Dunkelkammerlicht teilweise mit schmalen Zinnfoliestreifen bedeckt und in zwei Copirrahmen eingelegt. Der eine wurde lichtsicher aufbewahrt, der andere ebensolange dem Tageslicht ausgesetzt. In beiden Fällen war die Schicht an der Berührungsstelle der Zinnfolie geschwärzt. Das Licht war sonach auch hier an der Schwärzung nicht beteiligt.

2) Ich habe wiederholt die eine Hälfte einer Platte in einem Schranke aus Weissblech, die andere in einem aus Holz aufbewahrt. Als ich Tags darauf beide entwickelte, schleierte die erstere, die andere nicht.

### Die getrocknete Platte.

Ihre Farbe ist im auffallenden Lichte milchigweiss mit einem Stich ins Grüne, im durchfallenden Lichte dunkelgelb, und die Schicht minder rein, als sie es im ersteren Falle zu sein scheint. Denn ungeachtet zahlreicher Versuche ist es mir bisher nicht gelungen, so homogene Schichten herzustellen, wie wir sie von der Bromsilbergelatineplatte kennen. Selbst bei sorgfältigster Reinigung der Emulsion und bei Beobachtung grösster Sauberkeit zeigt sie auch jetzt noch Intensitätsunterschiede, dunkle Punkte, zuweilen auch nadelstichförmige Löcher. Vergleicht man sie im durchfallenden Lichte mit einer gewöhnlichen Trockenplatte, dann macht sie, zum Teil ihrer Durchsichtigkeit halber, auch weil ihr Ueberzug ausserordentlich dünn ist (0,003—0,004 mm), keinen sehr vertrauenerweckenden Eindruck. Wollte man hiernach ihren spectrographischen Wert bemessen, dann würde man zu einem wenig günstigen Urteil über ihre Eignung zu exacten Spectralaufnahmen kommen. Die Erfahrung hat aber gezeigt, dass das Gegenteil der Fall ist, dass diese Schichtenfehler die Reinheit und Schärfe der Spectrumlinien keineswegs gefährden, da sie im Negativ nur dann auftreten, wenn die Platte zu alt ist, wo sie ohnehin schon schleiert.

Gegen mechanische Eindrücke ist die Platte überaus empfindlich. So verträgt sie das Abstäuben mit dem Pinsel gar nicht. Selbst das feinste Haar lässt auf ihr Spuren zurück, die schon vor dem Entwickeln wahrnehmbar sind, mehr noch nachher, im Negativ, wo sie als feine schwarze Linien auftreten.

Aus demselben Grunde verlangt sie beim Zerschneiden eine subtile Behandlung, falls sie nicht merkliche Verletzungen davontragen soll. Was man einer Trockenplatte beim Schneiden bietet, kann sie schon verderben. Man schneidet sie am besten durch die Schicht hindurch, wobei unter das dem Diamanten zur Führung dienende Lineal und auf den betreffenden Teil der Plattenränder schmale Streifen nicht zu dünnen Papieres zu legen sind. Würde man das Lineal ohne weiteres auf die Schicht drücken, dann wäre diese vor Beschädigung kaum zu bewahren. Dabei ist zu beachten, dass auch die Papierstreifen

leicht Druckflecke hinterlassen, die sich gleichzeitig mit dem Bilde entwickeln. Man wähle darum die Streifen so schmal, dass der Teil der Schicht, der das Spectrum aufnehmen soll, nicht beschädigt werden könne.[1])

### Die Haltbarkeit der Platte.

In den ersten Tagen nach ihrer Herstellung ist die Platte wenig empfindlich, auch fehlt es ihr an Intensität. Dafür verträgt sie in dieser Zeit aussergewöhnlich starke Entwickler, Lösungen von einer Concentration, die man der Trockenplatte nicht ohne Gefahr der Verschleierung bieten darf. Ein Ablösen der Schicht hat man in diesem Falle nicht zu befürchten. Der Plattenüberzug bekundet gewissen Chemikalien gegenüber ausserordentlich grosse Widerstandsfähigkeit. Rauchende Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure, Pottaschelöschung 1 : 3 etc. greifen ihn nicht an. Rauchende Salpetersäure vernichtet weder das latente, noch das entwickelte Bild. Wenn sich im letzteren Falle auch der grösste Teil des Silbers löst, so bleibt doch das Bild mit allen seinen Einzelheiten erhalten. Die Säure vermindert nur die Intensität. Dieses Verhalten des lichtempfindlichen Ueberzuges ist um so auffallender, als auch Gelatine, die ja einen Bestandteil des Ueberzuges ausmacht, in Salpetersäure leicht löslicht ist. Man muss hieraus schliessen, dass das Maass der Löslichkeit der Gelatine in diesem Falle von der Schichtendicke abhängig ist.

Beim Aufbewahren gewinnt die Platte an Empfindlichkeit und Intensität. Schon 1—2 Wochen nach ihrer Herstellung weisen beide eine merkliche Zunahme auf, und weiterhin steigt besonders die letztere. 1—2 Monate alte Platten haben mir durchschnittlich die besten Resultate gegeben. Im dritten Monat macht sich bereits Schleier bemerkbar. Bei reichlichem Zusatz von Bromkalium zum Entwickler erlangt man jedoch immer noch glasklare Negative. In trockener Luft aufbewahrte

---

1) Einen Apparat zum sicheren und exacten Schneiden photographischer Platten liefert R. Fuess in Steglitz bei Berlin. Zur Herstellung sehr kleiner Formate ist eine solche Vorrichtung kaum zu entbehren.

Platten[1]) haben sogar nach nahezu zwei Jahren zu tadellosen Aufnahmen geführt. Nur macht sich bei ihnen ein bedeutender Rückgang der Empfindlichkeit geltend. Da die Klarheit des Bildes in diesem Falle an eine weitere Steigerung des Bromkaliumzusatzes gebunden ist, wodurch die Expositionsdauer noch mehr verlängert wird, so kann ich so alte Platten nicht empfehlen.

### Das Entwickeln des latenten Bildes.

Von allen Entwicklern, die ich versucht habe, hat mich der Pyrogallus-Soda-Entwickler am meisten befriedigt. Seine Vorratslösungen setze ich nach der bekannten Vorschrift Eders an.[2])

Frisch hergestellte Platten vertragen von beiden Lösungen gleiche Teile ohne den für Trockenplatten vorgeschriebenen Zusatz von Wasser. Zur Erhöhung der Intensität des Negativs, woran es anfänglich gewöhnlich fehlt, eignet sich Pottaschelösung in Wasser (1 : 3), die dem Entwickler in Menge von einigen Tropfen bis zur Hälfte des Sodavolumens zugesetzt werden kann. Einige Tropfen Bromkalium (1 : 10) erhalten den Plattengrund glasblank, auch steigern sie die Intensität etwas. Zu beachten ist, dass Bromkalium das Erscheinen des Bildes bedeutend verlangsamt, und dass es mit voller Energie

---

1) Um den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Conservirung der Schicht zu ermitteln, hatte ich gleichzeitig eine Reihe verschieden hergestellter Platten in dicht verschlossenen Gefässen aus Glas und Zinkblech, die als Trockensubstanz teils Schwefelsäure, teils Phosphorpentoxyd enthielten, lichtsicher aufbewahrt. 22 Monate danach wurden sie dem Aluminiumspectrum vom Blau bis zur Wellenlänge 185 $\mu\mu$ in einem Quarz-Flussspatspectrographen exponirt. Diesen Aufnahmen ist das obige Resultat entlehnt.

2) I. 100 g schwefligsaures Natron, krystallisirt, 500 g Wasser, 14 g Pyrogallol und 6 Tropfen Schwefelsäure, um die alkalische Reaction des Natriumsulfits teilweise zu neutralisiren. II. 50 g krystallisirtes kohlensaures Natron (von calcinirter, wasserfreier Soda nimmt man die Hälfte), 500 g Wasser. — Das schwefligsaure Natron wird in kaltem, destillirtem Wasser mittels Umschüttelns in ca. 2 Minuten gelöst, dann Schwefelsäure und schliesslich das Pyrogallol zugesetzt, das sich fast momentan löst; ebenso löst sich das kohlensaure Natron bald in dem kalten destillirten Wasser.

nur dann wirkt, wenn es von Anbeginn der Hervorrufung zugegen ist. Während der Hervorrufung zugesetztes Bromkalium bleibt beinahe wirkungslos.

Aehnlich wie Bromkalium wirkt kalter Entwickler. Je wärmer derselbe ist, desto früher und vollständiger erscheint das Bild, während sehr kalte Lösungen zu den bevorzugten, contrastreicheren Negativen führen.

Ich beginne die Entwickelung gern mit möglichst kaltem Bade und erwärme es, sobald die wirksamsten Linien erschienen sind. Die Erwärmung bewirke ich in einfachster Weise dadurch, dass ich den Boden der Schale einige Zeit mit der flachen Hand reibe, was bei dessen Kleinheit mühelos zu dem gewünschten Effect führt. In manchen Fällen erzielt man mit einem sehr bromkaliumreichen Bade, dem man nach dem Erscheinen der ersten Linien ein zweites ohne Bromkalium folgen lässt, sehr klare und kräftige Negative.

Anders verfahre ich, wo es sich um die Erlangung einzelner ausserordentlich feiner Linien oder um die Auflösung dichter Liniengruppen von nicht zu grosser Energieverschiedenheit handelt. (Messung der Wellenlängen, besonders mit Plangitter und Linse.) Hier mache ich bei sehr enger Spaltöffnung (bis zu 0,001 mm abwärts) eine vorläufige Aufnahme. Befriedigt diese nicht, und das ist gewöhnlich der Fall, so wiederhole ich sie, ändere aber die Dauer der Entwickelung entsprechend dem erlangten Resultate derart ab, dass sie, falls die gewünschte Feinheit, bez. die Trennung der Linien noch nicht erreicht wurde, verkürzt, im anderen Falle verlängert wird. Genügt auch die zweite Aufnahme noch nicht, so thut es meist eine dritte. Es empfiehlt sich hierbei reichlich lange zu exponiren und dafür kürzere Zeit, in jedem Falle aber nur so lange zu entwickeln, bis die betreffenden Linien eben erschienen sind. Ueber die Brauchbarkeit der Aufnahme kann nur die mikroskopische Prüfung der fixirten und getrockneten Platte entscheiden.

Zur Auflösung ausgedehnter Strahlengebiete mit grossen Energieunterschieden ist dieses Verfahren unbrauchbar, weil die erforderliche enge Spaltöffnung des Collimators die kräftigsten Linien überall, wo Strahlen von sehr verschiedener Wirksamkeit nebeneinander auftreten, beträchtlich verbreitert, ver-

einzelt auch mit Beugungslinien umsäumt, ehe die schwächeren Linien Entwickelungsfähigkeit erlangt haben.

Aeltere Platten vertragen die Hervorrufung in unverdünnter Vorratslösung selten ohne zu verschleiern. Bei ihnen macht sich ein Zusatz von Wasser (1 Volumen Pyrogallol, 1 Volumen Soda, 1 bis 2 Volumen Wasser), ausserdem eine Steigerung der Bromkaliummenge (pro Cubikcentimeter unverdünnter Pyro-Soda-Lösung 1 bis 3 Tropfen Bromkalium 1 : 10) nötig. Allgemeingültige Vorschriften lassen sich hier nicht geben. Die Zusammensetzung des Entwicklers hat sich jederzeit nach dem Zweck der Aufnahme, ebenso nach dem Alter der betreffenden Platte zu richten. Von der sachgemässen „Abstimmung“ des Entwicklers hängen Reinheit und Schärfe des photographirten Spectrums ebenso ab wie von der Beschaffenheit des Plattenüberzuges.

Die Entwickelung verläuft bei frischen Platten und ohne Bromkalium im Entwickler in 2—3 Minuten, mit Bromkalium in 3—4 Minuten, während sie bei 1—2 Monate alten Platten der erforderlichen schwächeren Lösungen und des gesteigerten Bromkaliumgehaltes halber zwei- bis dreimal so lange dauert.

Die Entwickelung kleiner Platten (13 × 37 mm) nehme ich in einer Abdampfschale vor, indem ich die fertig gemischte Lösung direct auf die Platte giesse. Der Verletzlichkeit der Schicht wegen ist es ratsam, die nasse Platte mit Hülfe einer geeigneten Pincette aus einem Bade ins andere überzuführen. Ich bediene mich hierzu einer Pincette mit hakenförmigen Schnäbeln aus Hartgummi, die die Platte an den Rändern schonend umklammert und selbstthätig festhält. Am besten lässt man beide, Platte und Pincette, bis nach erfolgtem Trocknen des Negativs miteinander verbunden.

Da sich das Erscheinen des Bildes auf weisser Unterlage besser als auf farbiger verfolgen lässt, was bei feindefinirten Spectren allerdings die Zuhülfenahme einer lichtstarken Lupe[1]) erfordert, so sind weisse Schalen allen anderen vorzuziehen.

---

1) Die verbesserte aplanatische Lupe (6 fache Vergrösserung, 30 mm Focalabstand, 30 mm linearer Durchmesser des Gesichtsfeldes) von Carl Zeiss in Jena ist hierzu vorzüglich geeignet.

Die Beleuchtung in der Dunkelkammer kann dieselbe wie bei der gewöhnlichen Trockenplatte sein. Ich arbeite in allen Fällen, gleichviel ob die Platte für infrarote, sichtbare oder ultraviolette Strahlen empfindlich ist, bei braunem Lichte, das eine Stearinkerze durch eine mit dreifacher Lage dunkelbraunen Seidenpapiers überzogene Glasglocke eines Windleuchters hindurchsendet. Dieses Licht ist durchschnittlich photographisch unwirksamer als rotes, dabei für die Augen sehr mild, was man von dem anderen nicht sagen kann.

**Das Fixiren, Auswässern, Trocknen.**

Nach beendeter Hervorrufung lässt man die das Negativ enthaltende Schale mehrmals voll Wasser laufen und taucht die Platte mit Hülfe der erwähnten Pincette in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium (1 : 3 bis 1 : 4), worin sich das Bromsilber in einigen Secunden löst. In einem sauren Fixirbade dauert die Lösung länger. Von der Anwendung eines solchen kann man jedoch absehen. Durch die kurze Fixirdauer unterscheidet sich die ultraviolette Platte vorteilhaft von der gewöhnlichen Trockenplatte. — Aufnahmen von dauerndem Werte taucht man zur besseren Conservirung einige Secunden in ein zweites Fixirbad, nachdem man sie oberflächlich etwas mit Wasser abgespült hat. Sie sind dann haltbarer als einmal fixirte.

Zum Auswaschen der Fixirlösung bringt man die Platte ungefähr 2 Minuten lang senkrecht in einen mässig starken Wasserstrahl — der volle Strahl kann das Bild verletzen —, spritzt sie, wo es auf grosse Sauberkeit ankommt, vorsichtig mit destillirtem Wasser ab, und legt die Pincette nebst der Platte auf einen erhöhten Gegenstand an staubfreiem Orte so auf, dass das ablaufende Wasser auf einer der Plattenecken zusammenfliessen kann. Einige Minuten danach leitet man diesen Wasserrest in ein sauberes Schälchen voll Wasser ab, indem man es der betreffenden Ecke von unten her nähert.[1])

1) Von dem in der Photographie üblichen Absaugen der zusammengelaufenen Flüssigkeit mit Fliesspapier ist entschieden abzuraten. Selbst das sauberste Papier führt noch genug Staub und Fasern mit sich, um die Reinheit des zarten Bildes einer solchen Platte, sobald sie ins Bild gelangen, gefährden zu können.

Wo dies nicht geschieht, entstehen leicht Flecke, die später unter dem Mikroskop, mehr noch bei photographischer Vergrösserung recht lästig werden können.

Anstatt in fliessendem Wasser kann man auch in stehendem auswaschen. Bei grösseren Formaten ist das sogar zu empfehlen. Ich bediene mich hierzu passender Abdampfschalen und Bechergläser. Bringt man in diesem Falle die Schicht nach unten, so wässert sie bei vier- bis fünfmaligem Wasserwechsel in 10—15 Minuten vollständig aus. Infolge ihrer Dünnheit giebt sie die löslichen Salze ans Wasser schneller ab als die gewöhnliche Trockenplatte.

Das Trocknen dauert in mässig warmer, unbewegter Zimmerluft 10—15 Minuten.

So subtil, wie vorstehend beschrieben, braucht nicht jede Platte behandelt zu werden. Das ist nur dort unerlässlich nötig, wo höchste Sauberkeit verlangt wird. Ueberall wo kleine Trockenflecke nicht stören, kann man weit schneller zum Ziele kommen. Man hält die dem ersten Fixirbade entnommene Platte ebenfalls 2 Minuten in den Wasserstrahl, lässt das anhaftende Wasser etwas ablaufen, beseitigt den Rest so viel als möglich durch vorsichtiges Abschleudern der Platte aus freier Hand und trocknet in der Nähe eines nicht zu heissen Ofens, über einer Lampe oder nahe an deren Cylinder, wozu einige Minuten genügen. Auf diese Weise kann man schon in sehr kurzer Zeit nach beendeter Hervorrufung das photographische Resultat mikroskopisch feststellen.

### Das trockene Negativ.

Das Bild ist graubraun, in der Durchsicht schwarzgrau von Farbe, sein Grund glasklar. Dieser Klarheit halber macht sich darauf abgesetzter Staub viel stärker bemerkbar als auf anderen Negativen, die ja immer einen trüben Grund haben. Diese Staubempfindlichkeit wird noch dadurch fühlbarer, dass das Bild vor dem Abstäuben, was ja Trockenplatten ohne Nachteil vertragen, möglichst bewahrt werden muss, da es hierdurch leicht Verletzungen davonträgt. So lange man nicht über erprobte, weiche Pinsel verfügt, sehe man von dem Abstäuben lieber ab. Ich bediene mich dazu eines Tuschpinsels von ausgesuchter Weichheit, den ich bei gelindem Druck über

die Bildfläche wegführe. Ist das Haar des Pinsels hart, oder enthält dieser auch nur einige harte Haare, dann hinterlässt er Spuren, die bei schwachem Drucke als glänzende Linien, bei etwas stärkerem Drucke aber als die Schicht durchfurchende Risse auftreten. Während die ersteren nur im reflectirten Lichte wahrnehmbar und unschädlich sind, können die anderen die Aufnahme verderben. Vollständig unbrauchbar wird das Negativ im letzteren Falle, wenn es zur photographischen Vergrösserung bestimmt ist.

Zwar liesse sich dieser Verletzlichkeit durch einen Ueberzug aus Gelatine oder Lack vorbeugen, nur läuft man bei Herstellung eines solchen, bei der Kleinheit der Platten, worauf die Vacuumspectrographie vorläufig noch angewiesen ist, Gefahr, die Sauberkeit noch mehr zu schädigen als durch die Behandlung mit dem Pinsel. Ich habe darum bei meinen Arbeiten von der Anwendung dieses Schutzmittels von jeher abgesehen. Dagegen bewahre ich besonders wertvolle Platten, z. B. die Ergebnisse langer Versuchsreihen, zu ihrer Schonung zwischen zwei an ihren Rändern staubsicher mit Papier verklebten Glasplatten auf.

Ein Spectrum auf ultraviolettempfindlicher Platte verträgt der ungewöhnlichen Feinheit seiner Linien halber eine sehr starke Vergrösserung. Die mit sehr engem Spalt erlangten Spectra geben noch hundertfach vergrössert deutliche Linienbilder. Gleichwohl ist das Korn solcher Negative keineswegs so fein, wie man hiernach und nach der Grösse des wesentlich kleineren Emulsionskornes erwarten sollte. Da die gewöhnliche Trockenplatte eine so starke Vergrösserung nicht erlaubt, so kann dies seinen Grund nur in der grösseren Dicke (fünffache) und in dem relativ viel grösseren Gelatinegehalte ihres lichtempfindlichen Ueberzuges haben.

### Das spectrale Verhalten der Platte.

Setzt man eine ultraviolette Platte und eine sehr wenig empfindliche Bromsilbergelatineplatte gleichmässig weissem Lichte aus, so wird man finden, dass letztere in weit kürzerer Zeit einen entwickelungsfähigen Eindruck annimmt als jene. Die ultraviolette Platte ist eben für die sichtbaren Strahlen

wenig empfindlich. Das Gleiche gilt für den grössten Teil des ultravioletten Spectrums. Erst bei 231 $\mu\mu$ beginnt sie mehr als die Gelatineplatte zu leisten, indem sie intensivere, auch schärfere Bilder giebt. Weiterhin nach den kürzeren Wellen wächst dieses Bestreben in so sichtlichem Maasse, dass die Energieverteilung und Intensität des zwischen 220 und 200 $\mu\mu$ liegenden Gebietes, dessen Aufnahmen bekanntlich bei allen Beobachtern durch Mangel an Intensität und Gradation gekennzeichnet sind, eine vollständige Veränderung erfahren. Alle Aufnahmen dieses Spectralgebietes stellen weit mehr das Absorptionsspectrum der Gelatine als das Empfindlichkeitsspectrum des lichtempfindlichen Bestandteiles der Platte, des Bromsilbers, dar. Aehnlich steht es mit dem Gebiet zwischen 231 $\mu\mu$ und dem grünen Teile des Spectrums, wo Intensität und Empfindlichkeit ebenfalls, nur in entgegengesetztem Sinne von der Gelatine abhängig sind, indem diese hier als Sensibilisator auftritt, und, wie hinlänglich bekannt, die Empfindlichkeit des Bromsilbers beträchtlich erhöht. Daraus folgt aber ohne weiteres, dass alle auf der Dichteverschiedenheit des Spectrumbildes beruhenden Messungen der Lichtintensität nur relativen Wert haben, dass sie ferner, weil die Absorptions- und Sensibilisirungswirkung der Gelatine merklichen Schwankungen ausgesetzt sind, streng genommen nicht einmal für die Gelatineplatte allgemein, sondern nur für die jeweilig benutzte Platte gelten. Platten verschiedenen Ursprunges können infolge dessen zu wesentlichen Abweichungen führen. Für die Spectroskopie, die den Helligkeitsgrad der verschiedenen Strahlen nach dem Schwärzungsgrade der photographirten Linien misst, ist diese Thatsache belangreicher, als gewöhnich angenommen wird. Denn es entsprechen beispielsweise gleichen Helligkeitsunterschieden im sichtbaren Spectrum und im brechbareren Ultraviolett keineswegs gleiche, sondern verschiedene Schwärzungsunterschiede. Man hat aber gar nicht nötig, zu so extremem Falle zu greifen, und so weit voneinander abliegende Spectralgebiete zur Begründung dieser Thatsache heranzuziehen. Es genügt dazu der blaue Teil des Spectrums, der je nach der Herstellung der Emulsion auf Platten verschiedener Herkunft verschiedener Lichtempfindlichkeit begegnen kann. Hier ist es neben der Gelatine das in

den meisten Platten enthaltene Jodsilber[1]), das je nach seiner Menge den Empfindlichkeitsgrad für weisses wie auch für grünblaues Licht bestimmt. Denn während z. B. Bromsilbergelatine für die Wasserstofflinie $H_\beta$ und ihre Umgebung nahezu unempfindlich ist, erscheint dieses Gebiet auf Jodbromsilbergelatine, weil Jodsilber deren Maximalempfindlichkeit beträchtlich nach Rot verschiebt, in voller Stärke, sodass die $H_\beta$ nunmehr der energischen $H_\gamma$ an Intensität gleicht.

Auf Grund dieser Ueberlegung würde eine Platte von gleichmässiger Empfindlichkeit für das gesamte Spectrum eine



Ultraviolette Platte

Gelatine-trockenplatte

wesentliche Vervollkommnung des wichtigsten spectrographischen Beobachtungsmittels sein. Die ultraviolette Platte kann nun infolge ihrer Empfindlichkeit für die nur im Vacuum photographirbaren Strahlen einerseits und ihrer gleichmässigen Wiedergabe des übrigen Spectrums andererseits hierauf mehr als irgend eine andere Platte Anspruch erheben. In welchem Maasse das letztere der Fall ist, sollen die beistehenden, unter gleichen Bedingungen bei zunehmender Belichtungsdauer photographirten Spectrumserien des elektrischen Aluminiumfunkens zeigen, von denen die erste einer ultravioletten Platte die andere einer Gelatinetrockenplatte, angehört.[2])

---

1) Die meisten Trockenplattenfabriken setzen ihrer Emulsion AgJ in verschiedener Menge zu. Doch kommen auch Platten in den Handel, die kein AgJ enthalten und sich ebenfalls grosser Beliebtheit, besonders in wissenschaftlichen Kreisen erfreuen.

2) Versuchsanordnung zur Aufnahme der Spectren. Spectrograph: Flussspatprisma 70°, Quarzlinsen 16 cm Wellenlänge 589 $\mu\mu$, Spaltweite 0,066 mm, Primärstrom von 2 Grovebechern, Inductor für 8 cm lange

Ein Vergleich beider lehrt, wie grundverschieden sie die Energie derselben Lichtquelle darstellen, wie wenig sich die Handelsplatte zur Photographie des brechbareren Teils des Ultravioletten bis 185 $\mu\mu$ eignet, und wie wenig ihre Lichtempfindlichkeit der des reinen Bromsilbers entspricht, das nach älteren Versuchen von mir alle Strahlen vom blauen Teile des Spectrums bis zu den kleinsten Wellen nicht nur überhaupt, sondern sogar recht gleichmässig wiedergiebt. Beachtenswert ist ferner, dass die ausserordentlich kleine Menge der angewandten Gelatine die Empfindlichkeit der ultravioletten Platte generell steigert und ihr ausserdem die Fähigkeit der Gradation verleiht. Nur so ist es möglich, der Spectrumaufnahme weiche Halbtöne, die das Bromsilber allein nicht kennt, zu sichern. Ueberzieht man nämlich eine Glasplatte mit reinem Bromsilber, so giebt sie alle Linien, welche Energie sie auch entwickeln mögen, mit nahezu derselben höchsten Intensität wieder, der sie fähig ist.

Ein weiterer Vorzug der ultravioletten Platte liegt in ihrer Unempfindlichkeit gegen das diffuse Licht des photographischen Apparates, das gewisse Aufnahmen mit der gewöhnlichen Platte in hohem Grade erschwert. Versucht man nämlich mit einer Gelatinetrockenplatte das Spectrum jenseits 185 $\mu\mu$ aufzunehmen, so verschleiert sie, ehe das Bild hinlängliche Kraft erlangt hat, und so vollständig, dass nur die wirksamsten Linien sichtbar bleiben. Dieser Schleier ist eine Wirkung der Strahlen, die im Innern der Linsen und Prismen zerstreut werden und als diffuses Licht die Platte erreichen. Da das diffuse Licht hauptsächlich aus minder abgelenkten Strahlen besteht, also aus den Strahlen, die auf die Gelatineplatte stärker als alle übrigen wirken, so erklärt sich hieraus ungezwungen seine energische, verschleiernde Wirkung. In Ermangelung eines geeigneten Lichtfilters ist es bis jetzt nicht möglich geworden, dieses diffuse Licht vom Spectralapparat gänzlich fernzuhalten. Man muss sich vielmehr mit seiner

---

Funken, 1 Leydener Flasche, Aluminiumfunken, dessen Abstand vom Spalt 6,5 cm, ultraviolette Platte, 3 Monate alt, Gelatinetrockenplatte „Berolina“ (Kupferdruckplatte IV) von J. Gebhardt, Berlin, Expositionszeiten 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 sec.

Abschwächung begnügen. Diese gelingt mühelos, wenn man die den Spalt durchsetzende Lichtmenge durch dessen Verkürzung (bis auf ungefähr $^1/_3$ mm) vermindert. Dies der einzige Weg, um die Aufnahme elektrischer Entladungen über die Wellenlänge 185 $\mu\mu$ hinaus bis an die ultraviolette Wirkungsgrenze der gewöhnlichen Trockenplatte (182 $\mu\mu$) zu führen. Die ultraviolette Platte leidet, weil sie für die sichtbaren und die benachbarten ultravioletten Strahlen wenig empfindlich ist, unter dem diffusen Lichte nicht. Man kann daher bei ihr den Spalt beliebig lang wählen, ohne bei noch so langer Belichtungsdauer Verschleierung befürchten zu müssen.

In gleicher Weise kommt dieses Verhalten der ultravioletten Platte den Aufnahmen mit Plangitter und Quarz- oder Flussspatlinse zu statten, wo sich jeweilig nur eins von den sich übereinanderlagernden Spectren der verschiedenen Ordnungen abbilden lässt. Dieses eine erscheint dann häufig auf einem continuirlichen, mehr oder weniger intensiven Wirkungsbande, das sich aus den Zerstreuungskreisen der betreffenden Spectren der übrigen Ordnungen zusammensetzt. Die Erlangung eines klar gezeichneten Spectrums ist nun, analog wie im vorhergehenden Falle, an die Unterdrückung dieses Bandes geknüpft. Für das abgelenktere Ultraviolett, das hier der Wellenlängenmessung wegen besonders interessirt, besorgt dies die Platte ihrer eigentümlichen Energieverteilung zufolge selbst und giebt ohne Hinzunahme eines Strahlenfilters das betreffende Spectrumgebiet in gewünschter Klarheit. Dieser Vorteil wiegt um so schwerer, als Filter, wie sie hier in Frage kämen, die also das sichtbare und das langwellige ultraviolette Licht absorbiren, dagegen das übrige Ultraviolett durchlassen, nicht bekannt sind. Vergleichende Versuche, die ich mit dieser Platte und der Gelatinetrockenplatte bei 185 $\mu\mu$, ebenso im weiter abgelenkten Ultraviolett angestellt habe, haben die Ueberlegenheit der ersteren auch experimentell bestätigt.

Es sei noch kurz auf eine andere Eigentümlichkeit der Platte hingewiesen. Bei energischer Belichtung, wie man sie beispielsweise bei weit geöffnetem Spalt, starkem elektrischen Strome und langandauernder Exposition erzielt, habe ich wiederholt solarisirte Spectra erhalten. Die Linien erscheinen in

diesem Falle als blasse Streifen, umgeben von einem, durch Irradiation in der Schicht entstandenen Rand erhöhter Dichte. Dass es sich hierbei nicht um rein spectrale Umkehrungserscheinungen handelt, beweist die Art der Umränderung: sie tritt ebenso an den Enden der Linie wie an deren Seiten auf. Diese Erscheinung ist, da sie nur in Ausnahmefällen auftritt, spectroskopisch weniger belangreich als photochemisch, indem sie, im Widerspruch mit den Beobachtungen Abney's zeigt, dass Bromsilber zu seiner Solarisation keineswegs bei allen Strahlen der Gegenwart des Sauerstoffs bedarf. Denn meine Aufnahmen erfolgten im Vacuum oder in Wasserstoff beim Drucke bis aufwärts zu einigen Centimetern. Da andererseits eine Umkehrung während der Entwickelung des Bildes ausgeschlossen ist, so ergiebt sich, dass die von Abney gefundene Thatsache, weil sie für die ultravioletten Platten nicht gilt, nur an die von diesem Beobachter benutzten photographischen Platten gebunden ist.

### Das ursprüngliche und das verbesserte Verfahren.

Mein im Jahre 1893 veröffentlichtes Verfahren der Herstellung ultraviolettempfindlicher Platten[1]) bestand darin, dass ich eine gelatinearme Emulsion mit sehr viel Wasser verdünnte, in Schalen goss, wo sich das Silberhaloid aus dicker Schicht auf eingelegte Glasplatten absetzte. Nach der Bildung des lichtempfindlichen Ueberzuges, wozu viele Stunden erforderlich waren, wurde die Emulsion abgegossen und die Platte horizontal getrocknet.

Man sieht hieraus, dass sich die beiden Verfahren, das alte und das verbesserte, sehr ähnlich sind. Es wäre aber irrig, wollte man hieraus auf die photographische Natur ihrer Platten schliessen. Denn beide haben nicht mehr als die Empfindlichkeit für die ultravioletten Strahlen, das schnelle Fixiren und Trocknen und das Verhalten gegen Jodkalium im Entwickler miteinander gemein. Im übrigen weichen sie voneinander ab, in einzelnen Punkten sogar beträchtlich.

---

1) V. Schumann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **102**. Abt. IIa. p. 994—1024. 1893.

Am auffallendsten ist ihr Verhalten zum Jodsilber. Während die Emulsion des älteren Verfahrens eine nicht unbeträchtliche Menge Jodsilber vertrug, verschleiert die verbesserte Platte in dessen Gegenwart bis zur vollständigen Unbrauchbarkeit. Alle Bemühungen, das Jodsilber auch diesmal in die lichtempfindliche Schicht einzuführen, scheiterten an der leichten Reducirbarkeit und der übermässigen Intensität, die es ihr verleiht. Zwar habe ich es nach vielen vergeblichen Versuchen bei siebenstündiger Standentwickelung zu weichen und auch leidlich schleierfreien Negativen gebracht, aber es ist klar, dass der Spectroskopie mit einem so zeitraubenden Entwickelungsverfahren nicht gedient wäre.

Ebenso hängt das verbesserte Verfahren von der Beschaffenheit der Gelatine weit mehr ab als das ältere. Eine früher mit Erfolg angewandte Gelatinesorte führte jetzt zu einer Reihe sonderbarer Unregelmässigkeiten. Neben Flecken verschiedener Art zeigte die damit hergestellte Schicht die merkwürdige Erscheinung, dass sie sich im nassen Zustande, schon wenige Minuten nach dem Abgiessen der Emulsion, mit einer Unzahl bis $2^1/_2$ cm langer, kometenschweifförmiger, nach unten spitz auslaufender Risse bedeckte, die allein schon hingereicht hätten, die Platte unbrauchbar zu machen. — In einem anderen Falle gab eine unserer besten deutschen Emulsionsgelatinen so überaus schwach empfindliche Schichten, dass mit ihr nicht einmal die Wellenlänge 185 $\mu\mu$ zu erreichen war, was ja selbst mit der gewöhnlichen Gelatineplatte mühelos gelingt. Die Platte änderte aber ihr Verhalten bei zehnminutigem Baden in warmem Wasser (38° C.) vollständig: sie erlangte hierbei eine überraschend hohe Ultraviolettempfindlichkeit. Das Wasser spielt sonach in diesem Falle die Rolle eines physikalischen Sensibilisators. Jedenfalls beruht seine sensibilisirende Wirkung darauf, dass der obere Teil der lichtempfindlichen Schicht durch Schmelzen der Gelatine von seiner lichtabsorbirenden Hülle befreit und ausserdem die Reductionsfähigkeit des Bromsilbers durch das anhaltende Erwärmen gesteigert wird. Die sensibilisirende Wirkung dieses Wasserbades auf eine solche Platte übertrifft alles, was ich bei meinen langjährigen Arbeiten mit ultraviolettempfindlichen Präparaten erfahren habe. Leider verursacht das Bad Flecke und Trocken-

zonen wechselnder Empfindlichkeit, sodass Platten dieser Art nicht zu empfehlen sind, und um so weniger, als ja das Sensibilisiren im Bade allenthalben die Haltbarkeit der Platte gefährdet.[1])

Von verschiedenen Sorten Gelatine, die ich versucht habe, hat mir dauernd nur eine gute Schichten geliefert. Das ist die schon genannte weiche Gelatine englischen Ursprunges, die unter der in photographischen Kreisen bekannten Marke Nelson Nr. I in den Handel kommt. Ich möchte darum allen, die sich mit der Herstellung solcher Platten befassen wollen, raten, sich wenigstens anfangs dieser und keiner anderen Gelatine zu bedienen.

Die ältere Platte war auf schwache Entwickler angewiesen, die verbesserte verträgt, wenigstens in der ersten Zeit nach ihrer Herstellung, solche von ungewöhnlicher Stärke. Vor allem aber ist sie zuverlässiger und gleichmässiger empfindlich. Das wurde sie von da an, wo die gröberen Bromsilberpartikel durch das Absetzen in der Schale von der Schicht ferngehalten wurden.

Die Aufnahme dichter Liniengruppen von grosser Energieverschiedenheit stellt an das Auflösungsvermögen der lichtempfindlichen Platte erhöhte Ansprüche. Meine älteren Aufnahmen lassen in dieser Hinsicht zu wünschen übrig. Bei ihnen verbreiterten sich die Linien häufig zu einer unauflösbaren Fläche, worin nur noch die markantesten Linien zu unterscheiden waren. Diesen Uebelstand, der lediglich auf einen Mangel an Halbtönen zurückzuführen ist, kennt das verbesserte Verfahren bei der feinen Gradation seiner Negative nicht.

Schon früher[2]) habe ich auf eine eigentümliche Wirkung des Jodkaliums im Entwickler ultravioletter Platten aufmerksam gemacht. Ich fand damals, dass wenige Tropfen einer

---

1) Auffallend ist es, dass sich auf diesem Wege nicht auch die Empfindlichkeit der gewöhnlichen Gelatineplatte für die kleinsten Lichtwellen steigern lässt. Meine hierauf abzielenden Versuche endeten sämtlich mit einem negativen Ergebnis. Die zur Hälfte gebadete Platte entwickelte sich bis zu derselben Wellenlänge wie die ungebadete.

2) V. Schumann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **102.** Abt. IIa. p. 1014. 1893.

Lösung von 1 : 100 das Erscheinen des Bildes und dessen Dichtezunahme beschleunigten, aber auch leicht dicken Schleier hervorriefen, der sich zum Unterschiede von der Verschleierung anderer Platten nicht gleichzeitig über die ganze Schicht, sondern von den Rändern her nach der Mitte langsam ausbreitete. Ich habe nun versucht, diese beschleunigende Wirkung des Jodkaliums für die verbesserte Platte nutzbar zu machen, indem ich sie vor dem Belichten einige Minuten in wässerigen Jodkaliumlösungen badete und trocknen liess. Das Ergebnis entsprach aber meinen Erwartungen nicht. Es stellten sich auch bei ihr die früher beobachteten Uebelstände ein.[1])

### Ueber die Verwendung der verbesserten Platte in der Spectroskopie.

Die ultraviolette Platte ist dort, wo es sich um möglichst getreue Darstellung der gesamten photographischen Energie des Lichtquells handelt, vom Blau an bis zu den kürzesten Wellenlängen, allen Platten überlegen, während überall, wo das jenseits 220 $\mu\mu$ liegende Strahlengebiet nicht in Betracht kommt, der Gelatinetrockenplatte der Vorzug gebührt.

Die Ultraviolettempfindlichkeit der verbesserten Platte tritt erst bei 220 $\mu\mu$ markant zu Tage und steigt mit der Brechbarkeit der Strahlen in erhöhtem Maasse.

Bei 182 $\mu\mu$ versagt die Gelatinetrockenplatte. Zwar ist sie für die kürzeren Wellen noch nicht ganz unempfindlich,

1) Ein Jodkaliumbad wirkt je nach seiner Concentration auf die ultraviolette Schicht verschieden. Ich habe Lösungen von 1 : 1000000 bis zu 1 : 1,5 versucht und gefunden, dass selbst die kleine Jodkaliummenge des erstgenannten Bades einen schwach sensibilisirenden Einfluss ausübt, dass dieser bis zu 1 : 100000 sehr wenig, von hier an bis 1 : 25000 sichtlich steigt, bei 1 : 12500 bereits zu dickem Randschleier, bei fortschreitender Concentration zur Verschleierung der ganzen Platte und am Ende zur Lösung des Bromsilbers führt. Eine Lösung von 1 : 1,5 fixirt die ultraviolette Platte ungefähr drei- bis viermal so schnell als unterschwefligsaures Natrium 1 : 3. Auch die Gelatine wird von Jodkaliumlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur gelöst.

Hiernach scheint es möglich, die Fixirung einer ultravioletten Platte auch auf die Gelatine auszudehnen, was für Vergrösserungszwecke gewisse Vorteile böte. Einige in dieser Richtung von mir angestellte Versuche haben jedoch zu einem befriedigenden Resultate noch nicht geführt.

aber das Spectrum, das sie von ihnen giebt, ist trügeris
da es sich in allen Fällen, auch wenn es discontinuirlich
infolge der absorbirenden Wirkung der Gelatine als ein c
tinuirliches, überaus blasses Wirkungsband entwickelt, 
nirgends der Energieverschiedenheit der verschiedenen Wel
des betreffenden Lichtquelles entspricht. Darum ist
Photographie des Spectrums jenseits 182 $\mu\mu$ auf die ult
violette Platte allein angewiesen.

Leipzig, März 1901.

(Eingegangen 16. März 1901.)

## 6. *Ueber eine mechanische Darstellung der elektrischen und magnetischen Erscheinungen in ruhenden Körpern; von L. Graetz.*

Trotz der zusammenfassenden Darstellung der hauptsäch-ichsten elektrischen und magnetischen Erscheinungen, wie sie as Maxwell-Hertz'sche Gleichungssystem bietet, ist der ühere Dualismus zwischen Elektrostatik und Elektromagnetis-ius doch nicht beseitigt worden, sondern vielmehr in der eueren Ionentheorie wieder aufgelebt. In der That ist ja ıch die Elektrostatik, obwohl sie formell in der Maxwell'-:hen Theorie enthalten ist, der am wenigsten befriedigende eil derselben. Die elektrische Ladung, die so vielfach an as Verhalten materieller Substanz erinnert, erscheint in der heorie nur gewissermaassen als eine Integrationsconstante, die aher anderweitig erst bestimmt werden muss. Der vorzüg-ch gelungene Versuch, den H. A. Lorentz[1]) gemacht hat, ie Ionen in die Maxwell'sche Theorie einzuführen, beschränkt ich darauf, die Existenz von Ionen anzunehmen und ihnen iejenigen Eigenschaften einfach zuzuschreiben, die sie that-ächlich besitzen müssten, ohne diese Eigenschaften mechanisch erständlich zu machen.[2]) Was andererseits die elektromagne-ischen Erscheinungen betrifft, für die das Maxwell'sche ystem zunächst geschaffen ist, so sind schon mehrfach Ver-uche gemacht worden, bestimmte mechanische Systeme auf-ustellen, welche deutliche Bilder der entsprechenden Erschei-ungen geben. Die Cyklentheorie zwar kann in diesem Sinne, regen ihrer Unbestimmtheit, nicht als eine directe mechanische )arstellung angesehen werden. Den verschiedenen Aether-heorien aber haften doch viele Unvollkommenheiten an. Es rerden in ihnen dem Aether Eigenschaften beigelegt, die ganz bweichend sind von den Eigenschaften der sonst bekannten

1) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der elektrischen und ptischen Erscheinungen in bewegten Körpern, Leiden 1895.

2) Aus diesem Grunde kann ich den von Hrn. Wiechert in der Einleitung seiner Arbeit im diesjährigen Aprilheft der Annalen (p. 667) usgesprochenen Ansichten nicht beistimmen.

Körper. Dahin gehört der quasilabile Aether Lord Kelvin's[1]), ferner der quasirigide Aether desselben[2]), den auch Sommerfeld[3]) und Reiff[4]) sowie Boltzmann[5]) acceptiren, und dem von Sommerfeld ausserdem noch in den Leitern Quasiviscosität zugeschrieben wird. Boltzmann legt dem Aether, den er als incompressible Flüssigkeit annimmt, in allen Körpern, auch im absoluten Vacuum, Reibung bei, kommt aber dadurch in quantitative Schwierigkeiten, da er die Leitungsfähigkeit als Maass dieser Reibung nimmt, oder er legt dem Aether, den er zunächst als incompressible Flüssigkeit behandelt, noch weitere Eigenschaften eines festen elastischen Körpers bei, oder er nimmt noch einen weiteren Stoff, nämlich Maxwell's Frictionsrollen zu Hülfe. Das Resultat dieser Versuche ist zwar eine formelle Analogie der Bewegungsgleichungen des so mit besonderen Eigenschaften behafteten Aethers, bei dem auch die ponderablen Molecüle noch immer, mindestens durch Reibung, mitwirken müssen, aber wohl kein befriedigendes mechanisches Bild der Erscheinungen, wie auch Boltzmann betont.[6]) Ausserdem kann man dem Aether unbeschränkte Beweglichkeit nicht zuschreiben, ohne bei den ponderomotorischen elektrodynamischen Bewegungen einerseits, bei der Aberration des Lichtes andererseits in erhebliche Schwierigkeiten zu gelangen.[7]) Dadurch und wegen der äusserst bedenklichen Werte, die man dabei den Geschwindigkeiten des Aethers zum Teil zuerteilen muss, scheinen die Versuche, den Aether als eine Flüssigkeit, wenn auch als eine mit besonderen Eigenschaften versehene, aufzufassen, an bedeutender innerer Unwahrscheinlichkeit zu leiden. Die Annahme eines elastischen *festen* Körpers für den Aether, von der auch Lord Kelvin[8]) zuerst gezeigt hat, dass

1) Vgl. L. Boltzmann, Wied. Ann. **48.** p. 85. 1893.

2) Lord Kelvin, Math. phys. papers III. Art. 99, 100, 102. 1890.

3) A. Sommerfeld, Wied. Ann. **46.** p. 139. 1892.

4) R. Reiff, Elasticität und Elektricität, Freiburg 1893.

5) L. Boltzmann, Wied. Ann. **48.** p. 35. 1893. Vorlesungen über Maxwell's Theorie **2.** p. 4. 1893.

6) L. Boltzmann, Verhandl. d. Gesellsch. deutscher Naturforscher, Nürnberg 1893. p. 34. 1894.

7) Vgl. über diese Fragen das Referat von W. Wien, Wied. Ann. **63.** p. 1. 1898.

8) Lord Kelvin, Math. phys. papers I. Art. 27. p. 76. 1882

sie in manchen Fällen eine gute Darstellung elektrischer und magnetischer Erscheinungen giebt, reicht seiner Ansicht nach nicht aus, um die grosse Permeabilität des Eisens zu erklären. Indes scheint durch eine gewisse Modification dieser Annahme nach Boltzmann das doch möglich zu sein, auch ohne, wie er vorschlägt, auf Molecularströme zurückgehen zu müssen. Dass eine vollständige Darstellung der elektrischen und magnetischen Erscheinungen durch einen mit irgendwelchen Eigenschaften versehenen Aether allein ohne Zuhülfenahme der ponderablen Materie nicht möglich ist, dürfte der allgemeinen Anschauung, in Anbetracht der vielfachen Zusammenhänge zwischen Elektricität und Materie, entsprechen. Dass man jedoch, wie Lord Kelvin[1]) meint, und wie es auch die erste Maxwell'sche Theorie that, drei verschiedene Substanzen, Materie, Aether und Elektricität, annehmen müsse, wird erst zugegeben werden können, wenn alle Versuche, mit Materie und Aether allein auszukommen, fehlgeschlagen sind. Der Versuch, der im Folgenden gegeben ist, die Haupterscheinungen der Elektricität und des Magnetismus durch die Annahme eines festen elastischen Aethers mit Zuhülfenahme der ponderablen Materie darzustellen, macht natürlich keinen weiteren Anspruch, als eben ein solcher Versuch zu sein, der mir widerspruchsfrei zu sein scheint. Er basirt auf zwei einfachen Annahmen über die Wechselwirkung von Materie und Aether und beschränkt sich zunächst auf eine Darstellung der rein elektrischen und magnetischen Erscheinungen in ruhenden isotropen Körpern, wobei aber die Erweiterungen für andere Erscheinungen sich von selbst darbieten.

### § 1. Die Grundannahmen.

Der Aether wird in allen Körpern, Isolatoren und Leitern als ein elastischer fester Körper der gewöhnlichen Art vorausgesetzt. Die Elasticitätsconstante $K$ und die Dichtigkeit $\varrho$ sind in verschiedenen Körpern angebbar verschieden, über die zweite Elasticitätsconstante $\vartheta$ lässt sich aus elektromagnetischen Erscheinungen nichts aussagen. Der Aether ist also im all-

1) Lord Kelvin, l. c. III. p. 503.

gemeinen compressibel. Bezeichnen also $\xi\,\eta\,\zeta$ die Verschiebungen eines Teilchens aus seiner Gleichgewichtslage, und

$$\sigma = \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z}$$

die räumliche Dilatation, so sollen zunächst im *freien Aether* die gewöhnlichen Gleichungen gelten

$$\varrho \frac{d^2 \xi}{d t^2} = K\left(\varDelta \xi + (1 + 2\,\vartheta)\frac{\partial \sigma}{\partial x}\right).$$

Es wird also *nicht* angenommen, dass im freien Aether Gleichungen von der Form der Maxwell'schen gelten. In der That wissen wir ja vom freien Aether nichts, als dass er Transversalschwingungen mit der bekannten Geschwindigkeit fortpflanzt. Diese Behauptung ist in den obigen Gleichungen enthalten und zugleich noch für den freien Aether die Möglichkeit von Longitudinalschwingungen offen gehalten. Die Behauptung, dass die sechs Maxwell'schen Gleichungen für den freien Aether gelten, ist durch nichts bewiesen.

Was die Verschiebungen eines Aetherteilchens betrifft, so können diese bekanntlich von zweierlei Art sein $\xi = \xi' + \xi''$. Die Verschiebungen $\xi'$ sind solche, welche ein Potential besitzen und welche infolge dessen keine Verdrehung des Elementes erzeugen, während sie Scheerungen und eventuell Dilatation hervorbringen können. Wir wollen sie im Folgenden als *Dilatationsverschiebungen* bezeichnen. Die Verschiebungen $\xi''$, die kein Potential besitzen, bringen Verdrehungen aber keine Dilatation hervor und sollen *Torsionsverschiebungen* genannt werden.

In den ponderablen Körpern, Isolatoren und Leitern soll zu den elastischen Kräften noch eine Einwirkung von den Molecülen kommen. Wir denken uns in jedem Volumenelement des Aethers einen Kern (oder mehrere) und nehmen an, dass jeder Kern auf sein Volumenelement einen allseitig gleichen Druck ausübt, welcher der Dilatation des Volumenelementes proportional ist. Es soll nämlich sein, auf die Volumeneinheit bezogen: $p = 2K(1 + \vartheta)\sigma$, wobei wir den Wert von $\vartheta$, der sonst nicht bestimmbar ist, dieser Gleichung gemäss wählen und ihn dem Aether zuschreiben. Es bestimmt also die Anwesenheit des Körpermolecüls in gewisser Weise die Elasticität des intermolecularen Aethers.

Der Coefficient $2K(1+\vartheta)$ gehört mit zu der eingeführten Annahme. Die aus diesem Druck auf die Volumeneinheit des Aethers wirkenden Kräfte sind

$$X = -\frac{\partial p}{\partial x} = -2K(1+\vartheta)\frac{\partial \sigma}{\partial x}, \qquad Y = -2K(1+\vartheta)\frac{\partial \sigma}{\partial y},$$

$$Z = -2K(1+\vartheta)\frac{\partial \sigma}{\partial z}.$$

Sind aber in den einzelnen Volumenelementen Dilatationen des Aethers $\sigma$ vorhanden, die sich von Stelle zu Stelle ändern, so sollen durch diese räumlichen Aenderungen der Dilatation auch relative Dilatationsverschiebungen der Kerne jedes Volumenelementes gegen den Aether entstehen. Wir nehmen, wie Helmholtz[1]) es in gleichem Sinne gethan hat, an, dass der ponderable Körper und der Aether sich gegenseitig durchdringen, sodass ein Kern dieselbe Gleichgewichtslage habe, wie das zu ihm gehörige Aetherelement. Sind dann $\mathfrak{x}' \mathfrak{y}' \mathfrak{z}'$ die Dilatatationsverschiebungen des Kernes eines Volumenelementes und $\xi' \eta' \zeta'$ die entsprechenden des Aethers, so setzen wir

$$\xi' - \mathfrak{x}' = \frac{1}{\alpha^2} \frac{\partial \sigma}{\partial x},$$

worin $\alpha$ eine für jede Substanz besondere Constante ist. Für die metallischen Leiter ist $\alpha$ ausserordentlich gross anzunehmen. Zu der oben eingeführten Kraft $XYZ$, die auf den Aether wirkt, gehört die entgegengesetzt gleiche Kraft, die auf die ponderable Materie wirkt, deren $x$-Componente wir setzen

$$\mathfrak{A} = 2K(1+\vartheta)\frac{\partial \sigma}{\partial x} = 2K(1+\vartheta)\alpha^2(\xi' - \mathfrak{x}').$$

Während die hier eingeführten Kräfte für Isolatoren und Leiter gelten sollen, nehmen wir weiter, wie gewöhnlich, in den *Leitern* an, dass der Abfall der Verschiebungen, der von der Leitungsfähigkeit $\lambda'$ abhängt, durch eine Reibungskraft hervorgebracht werde, deren Componenten wir vorläufig gleich $-4\pi\lambda'(d\mathfrak{x}/dt)$ etc. setzen. Die Bedeutung dieser Glieder wird bei der Behandlung der stationären Ströme auseinandergesetzt werden.

1) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. 154. p. 582. 1875; Ges. Abh. II. p. 213. 1883.

### § 2. Die Bewegungsgleichungen und die Definitionen.

Durch die eingeführte Kraft, die in jedem Volumenelement des Aethers wirkt, werden die Bewegungsgleichungen des Aethers innerhalb der Körper

$$(1)\left\{\begin{aligned} &\varrho\frac{d^2\xi}{dt^2}+4\pi\lambda'\frac{d\xi}{dt}=K\left(\Delta\xi+(1+2\vartheta)\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)-2K(1+\vartheta)\\ &\text{oder}\\ &\qquad\varrho\frac{d^2\xi}{dt^2}+4\pi\lambda'\frac{d\xi}{dt}=K\left(\Delta\xi-\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)\\ &\text{oder}\\ &\varrho\frac{d^2\xi}{dt^2}+4\pi\lambda'\frac{d\xi}{dt}=K\left[\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial\xi}{\partial z}-\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)-\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial\eta}{\partial x}-\frac{\partial\xi}{\partial y}\right)\right],\end{aligned}\right.$$

und zwei andere Gleichungen, die aus diesen durch cyklische Vertauschung der Buchstaben folgen.

Wir führen diejenigen Bezeichnungen ein, welche die Identification mit den Hertz'schen Gleichungen formell und materiell geben sollen. Da die Einheiten und Dimensionen noch nicht dieselben sind, wie bei Hertz, so sollen die Buchstaben, welche die elektrischen und magnetischen Kräfte bedeuten, mit Strichen versehen werden.

Wir führen als die magnetischen Kräfte $L'\,M'\,N'$ an einer Stelle ein die Grössen:

$$(2)\qquad\left\{\begin{aligned} L'&=K\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}-\frac{\partial\eta}{\partial z}\right),\\ M'&=K\left(\frac{\partial\xi}{\partial z}-\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right),\\ N'&=K\left(\frac{\partial\eta}{\partial x}-\frac{\partial\xi}{\partial y}\right).\end{aligned}\right.$$

Diese Kräfte sind also die Producte aus der doppelten Verdrehung eines Aetherelementes in die Elasticitätsconstante $K$.

Was die elektrischen Kräfte $X'\,Y'\,Z'$ betrifft, so bestehen diese aus zwei Teilen $X' = X_1' + X_0'$.

Der eine Teil $X_1'$ ist die Geschwindigkeit $d\xi/dt$ eines Aetherteilchens. Der zweite Teil $X_0'$ soll proportional sein der oben eingeführten Kraft, die zwischen Aether und Körperteilchen wirkt. Schreiben wir nämlich die obige Kraft

$$\mathfrak{A}=\varrho\,.\,\frac{2K(1+\vartheta)}{\varrho}\,\alpha^2(\xi'-\mathfrak{x})$$

und bedenken wir, dass $K/\varrho$ gleich dem Quadrat der Geschwindigkeit $V$ ist, mit der transversale Bewegungen sich in dem Aether unseres Körpers fortpflanzen, und setzen wir

$$\alpha \sqrt{2}(1+\vartheta) = \beta,$$

so soll der zweite Teil der elektrischen Kraft gesetzt werden

$$X_0' = \beta \sqrt{\frac{K}{\varrho}}(\mathfrak{x}' - \mathfrak{x}').[1]$$

Da $\beta$ wie $\alpha$ von den Dimensionen einer reciproken Länge ist, so hat $X_0'$ wie $X_1'$ die Dimensionen einer Geschwindigkeit und wenn wir noch für $\beta\sqrt{K/\varrho}$ die Grösse $\gamma$ einführen, welche die Dimensionen einer reciproken Zeit besitzt, so wird

$$X_0' = \gamma(\xi' - \mathfrak{x}'),$$

und die elektrische Kraft wird

$$(3) \qquad \begin{cases} X' = \dfrac{d\xi}{dt} + \gamma(\xi' - \mathfrak{x}'), \\ Y' = \dfrac{d\eta}{dt} + \gamma(\eta' - \mathfrak{y}'), \\ Z' = \dfrac{d\zeta}{dt} + \gamma(\zeta' - \mathfrak{z}'). \end{cases}$$

Indem wir die Gleichungen (2) nach $t$ differenziren und bei (3) berücksichtigen, dass $\xi'$ und $\mathfrak{x}'$ Dilatationsverschiebungen sind, also

$$\frac{\partial}{\partial y}(\xi' - \mathfrak{x}') = \frac{\partial}{\partial x}(\eta' - \mathfrak{y}')$$

ist, erhalten wir

$$(4) \qquad \begin{cases} \dfrac{1}{K}\dfrac{dL'}{dt} = \dfrac{\partial Z'}{\partial y} - \dfrac{\partial Y'}{\partial z}, \\ \dfrac{1}{K}\dfrac{dM'}{dt} = \dfrac{\partial X'}{\partial z} - \dfrac{\partial Z'}{\partial x}, \\ \dfrac{1}{K}\dfrac{dN'}{dt} = \dfrac{\partial Y'}{\partial x} - \dfrac{\partial X'}{\partial y}, \end{cases}$$

das *zweite* System der Maxwell'schen Gleichungen.

Das erste System erhalten wir formell nicht ganz in der Art, wie bei Hertz, insofern bei Hertz die zeitlichen Aenderungen der gesamten elektrischen Kraft $X'\ Y'\ Z'$ auftreten,

1) Diese elektrostatische Kraft ist hier ähnlich eingeführt wie bei Lorentz l. c. p. 18. Bei ihm fehlt jedoch die moleculare Gegenkraft (p. 28).

während bei uns nur die zeitlichen Aenderungen der Kraft $X_1' Y_1' Z_1'$ mit den magnetischen Kräften zusammenhängen. In der Sache wird dadurch bei den bekannten Erscheinungen kein Unterschied hervorgerufen. Die Gleichungen (1) ergeben

$$(5)\quad \begin{cases} \varrho \dfrac{d X_1'}{d t} + 4\pi\lambda' X_1' = \dfrac{\partial M'}{\partial z} - \dfrac{\partial N'}{\partial y}, \\ \varrho \dfrac{d Y_1'}{d t} + 4\pi\lambda' Y_1' = \dfrac{\partial N'}{\partial x} - \dfrac{\partial L'}{\partial z}, \\ \varrho \dfrac{d Z_1'}{d t} + 4\pi\lambda' Z_1' = \dfrac{\partial L'}{\partial y} - \dfrac{\partial M'}{\partial x}, \end{cases}$$

welche das erste System der Hertz'schen Gleichungen sind.

### § 3. Die Grenzbedingungen.

Würden wir den intermolecularen Aether als einen Körper ansehen, auf dessen Teile keine anderen Kräfte, als die durch die elastischen Verschiebungen hervorgerufenen, wirken, so würden an der Grenzfläche zweier Körper, z. B. der Ebene $z=0$, die Bedingungen gelten müssen, dass die Verschiebungen $\xi\eta\zeta$ und dass die Druckcomponenten parallel und senkrecht zu diesen Grenzflächen auf beiden Seiten einander gleich wären. Da wir aber Einwirkungen von den Körpermolecülen annehmen, so führen wir das Princip der Continuität der Uebergänge ein, und erhalten für den elastischen Körper, dass die Verschiebungen $\xi$ und $\eta$, sowie ihre Differentialquotienten nach $x$ und $y$ zu beiden Seiten der Grenzebene $z=0$ einander gleich sein müssen, während die Verschiebungen $\zeta$, sowie ihre Differentialquotienten nach $x$ und $y$, ebenso wie auch die Differentialquotienten von $\xi$ und $\eta$ nach $z$, mit der Elasticitätsconstante $K$ multiplicirt, auf beiden Seiten der Grenzfläche einander gleich sein müssen. In Zeichen

$$(6)\quad \begin{cases} \xi, \quad \eta, \quad \dfrac{\partial \xi}{\partial x}, \quad \dfrac{\partial \xi}{\partial y}, \quad \dfrac{\partial \eta}{\partial x}, \quad \dfrac{\partial \eta}{\partial y}, \\ K\zeta, \quad K\dfrac{\partial \zeta}{\partial x}, \quad K\dfrac{\partial \zeta}{\partial y}, \quad K\dfrac{\partial \xi}{\partial z}, \quad K\dfrac{\partial \eta}{\partial z} \end{cases}$$

müssen auf beiden Seiten der Grenzfläche $z=0$ einander gleich sein.

Daraus ergeben sich für die magnetischen Kräfte die bekannten Bedingungen, dass

$$L', \quad M', \quad \frac{1}{K} N'$$

auf beiden Seiten der Grenzfläche gleich sein müssen.

Für die Differentialquotienten nach der Zeit folgt daraus, dass

$$\frac{d^2 \xi}{d t^2} + 4 \pi \lambda \frac{d \xi}{d t}, \quad \frac{d^2 \eta}{d t^2} + 4 \pi \lambda \frac{d \eta}{d t}, \quad \varrho \frac{d^2 \zeta}{d t^2} + 4 \pi \lambda \frac{d \zeta}{d t}$$

zu beiden Seiten der Grenzfläche denselben Wert haben müssen, woraus sich ergiebt, dass dies auch für $X_1'$, $Y_1'$, $\varrho \frac{d Z_1'}{d t} - 4 \pi \lambda Z_1'$ der Fall sein muss. Wir dehnen das Princip der Continuität so aus, dass es nicht bloss für die Kräfte $X_1'$, sondern für die elektrische Gesamtkraft $X_1'$, also auch für die Kraft $X_0'$ gilt, was zwar nicht notwendig, aber mit unseren Bedingungen (6) verträglich ist. Falls noch Kräfte contact-elektrischen Ursprunges an der Grenzfläche zweier Körper auftreten, so modificiren sich die Gleichungen in der von Hertz angegebenen Weise. Diese Kräfte, die auf molecularen Bewegungen beruhen, werden hier, ebenso wie in der Maxwell'schen Theorie, zunächst als von aussen gegebene angesehen.

### § 4. Die Energie.

Die gesamte Energie unseres Systems besteht aus der kinetischen und potentiellen Energie des elastischen Körpers und der kinetischen und potentiellen Energie der ponderablen Materie. Die gewöhnliche potentielle Energie der letzteren hat durch die molecularen Verschiebungen, welche wir annahmen, eine Zunahme erfahren. Bezeichnen wir die normale Energie der ponderablen Materie mit $F$, mit $\Psi$ die Zunahme, welche diese durch die Verschiebungen erfahren hat, mit $T$ die kinetische und mit $\Phi$ die potentielle Energie des Aethers, so ist die Gesamtenergie $E$ unseres Systems

$$E = F + \Psi + T + \Phi.$$

Wir bezeichnen die Grösse $\Psi + T + \Phi$ als die elektromagnetische Energie $S$ des Systems.

Um die Energie $S$ eines vollständigen Systems zu berechnen, an dessen Grenzen alle Verschiebungen verschwinden, bestimmen wir die drei Grössen $\Phi$, $T$, $\Psi$ besonders.

Zur Berechnung von $\Phi$ bedenken wir, dass zu den gewöhnlichen normalen Druckcomponenten des elastischen Körpers $X_x' = -2K(x_x + \vartheta\sigma)$ in Kirchhoff'scher Bezeichnung noch die Druckcomponenten $X_x'' = 2K(1+\vartheta)\sigma$ hinzukommen, sodass die normalen Drucke die Werte haben $X_x = -2K(x_x - \sigma)$ mit zwei entsprechenden Ausdrücken, während die tangentialen Drucke die gewöhnlichen bleiben. Für die potentielle Energie eines Volumens erhält man, indem man die Ausdrücke von der Form

$$\int d\tau \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial y}$$

zweimal partiell integrirt und sie, da die Grenzintegrale im Innern vermöge der Bedingungen (6) verschwinden, dadurch auf die Form

$$\int d\tau \frac{\partial \xi}{\partial y} \frac{\partial \eta}{\partial x}$$

bringt, der Reihe nach folgende Ausdrücke:

$$\begin{aligned} \Phi &= K \int d\tau \left[x_x^2 + y_y^2 + z_z^2 + \tfrac{1}{2} x_y^2 + \tfrac{1}{2} y_z^2 + \tfrac{1}{2} z_x^2 - \sigma^2\right] \\ &= \frac{K}{2} \int d\tau \left[\left(\frac{\partial \xi}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial z} - \frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial z}\right)^2\right] \\ &= \frac{1}{2K} \int d\tau (L'^2 + M'^2 + N'^2). \end{aligned}$$

Die kinetische Energie des elastischen Körpers wird entsprechend

$$\begin{aligned} T &= \frac{\varrho}{2} \int d\tau \left(\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\zeta}{dt}\right)^2\right) \\ &= \frac{\varrho}{2} \int d\tau (X_1'^2 + Y_1'^2 + Z_1'^2). \end{aligned}$$

Endlich wird die potentielle Energie der ponderablen Materie, soweit sie durch unsere Kräfte zwischen Aether und Materie hervorgerufen ist,

$$\begin{aligned} \Psi &= -\int d\tau \left(\frac{\mathfrak{A}}{2}(\mathfrak{x}' - \xi') + \frac{\mathfrak{B}}{2}(\mathfrak{y}' - \eta') + \frac{\mathfrak{C}}{2}(\mathfrak{z}' - \zeta')\right) \\ &= \frac{\varrho}{2} \int d\tau\, \gamma^2 \left[(\mathfrak{x}' - \xi')^2 + (\mathfrak{y}' - \eta')^2 + (\mathfrak{z}' - \zeta')^2\right] \\ &= \frac{\varrho}{2} \int d\tau (X_2'^2 \quad {}^2 + Z_2'^2). \end{aligned}$$

Mithin wird die gesamte elektromagnetische Energie

$$S = \frac{\varrho}{2}\int d\tau\,[(X_1'^2 + X_0'^2) + (Y_1'^2 + Y_0'^2) + (Z_1'^2 + Z_0'^2)]$$
$$+ \frac{1}{2K}\int d\tau\,(L'^2 + M'^2 + N'^2).$$

Der erste Teil ist die elektrische Energie. Sie setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie des Aethers und potentieller Energie der ponderablen Materie. Der zweite Teil, die magnetische Energie, ist die potentielle Energie des Aethers.

## § 5. Einheiten.

Alle in unseren Gleichungen enthaltenen Grössen sind in natürlichem Maass gemessen. Die elektrische Kraft (3) ist von den Dimensionen einer Geschwindigkeit, die magnetische Kraft (2) von den Dimensionen einer mechanischen Kraft pro Flächeneinheit. Die von Hertz als Polarisationen eingeführten Grössen $\mathfrak{X}\,\mathfrak{Y}\,\mathfrak{Z}$ und $\mathfrak{L}\,\mathfrak{M}\,\mathfrak{N}$ haben in unserem System die Werte

$$\mathfrak{X}' = \varrho\, X', \qquad \mathfrak{L}' = \frac{1}{K}\, L',$$

es hat also die elektrische Polarisation die Bedeutung eines Bewegungsmomentes pro Volumeneinheit, die magnetische die Bedeutung einer Zahl, nämlich des doppelten Drehungswinkels.

Um alle Grössen in den gewöhnlichen, etwa wie bei Hertz in den elektrostatischen Einheiten auszudrücken, bezeichnen wir mit $\varrho_0$ und $K_0$ die Dichtigkeit und Elasticitätsconstante eines Normalmediums, in welchem unsere Gleichungen für den intramolecularen Aether gelten, also für die Luft. Setzen wir dann die reciproke Lichtgeschwindigkeit

$$A = \sqrt{\frac{\varrho_0}{K_0}}\,,$$

und bezeichnen wir das Verhältnis

$$\frac{\varrho}{\varrho_0} = \varepsilon\,, \qquad \frac{K_0}{K} = \mu\,,$$

wobei $\varepsilon$ die Dielektricitätsconstante und $\mu$ die magnetische Permeabilität sind, so werden unsere Gleichungen (5) und (4)

$$\varepsilon\,\varrho_0\,\frac{d\,X_1'}{d\,t} + 4\,\pi\,\lambda'\,X_1' = \frac{\partial\,M'}{\partial\,z} - \frac{\partial\,N'}{\partial\,y}\,,$$
$$\frac{\mu}{K_0}\,\frac{d\,L'}{d\,t} = \frac{\partial\,Z'}{\partial\,y} - \frac{\partial\,Y'}{\partial\,z}\,.$$

Indem wir nun

$$\sqrt{\varrho_0}\, X_1' = X_1\,, \quad \sqrt{\varrho_0}\, X_0' = X_0\,, \quad \frac{L'}{\sqrt{K_0}} = L\,, \quad \lambda' = \varrho\,\lambda$$

einführen, erhalten wir die Gleichungen in der **Hertz'schen** Form

$$A\,\varepsilon\,\frac{d X_1}{d t} + 4\,\pi\,\lambda\,A\,X_1 = \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y}\,,$$

$$A\,\mu\,\frac{d L}{d t} = \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z}\,,$$

deren Consequenzen nun die hauptsächlichsten elektrischen und magnetischen Erscheinungen umfassen.

### § 6. Die statischen Erscheinungen.

Bei den statischen Zuständen müssen $d^2\,\xi/d\,t^2$ und $d\,\xi/d\,t$ gleich Null sein. Die magnetischen Kräfte besitzen dann ein Potential, von den elektrischen Kräften ist der eine Teil, nämlich die Kraft, $X_1 = 0$, während die Kraft $X_0$ ebenfalls ein Potential besitzt.

a) *Die elektrostatischen Erscheinungen.* Die elektrostatischen Kräfte $X$ erscheinen in den beiden Formen:

$$X_0' = \gamma\,(\xi' - \mathfrak{x}')\,, \quad \gamma = \alpha\,\sqrt{2\,(1 + \vartheta)}\,\sqrt{\frac{K}{\varrho}}\,,$$

oder

$$X_0' = -\,g\,\frac{\partial\,\sigma}{\partial\,x}\,, \quad g = \frac{\sqrt{2\,(1 + \vartheta)}}{\alpha\,A\,\sqrt{\varepsilon\,\mu}}\,.$$

Aus der letzten Form ergiebt sich, dass $g\,\sigma$ das Potential der elektrischen Kräfte in dem betreffenden Körper ist, worin $g$ von der Natur des Körpers abhängt. Das Potential berechnet sich formell aus der freien Elektricität in bekannter Weise. Die freie Elektricität, deren Dichtigkeit

$$e_f = \frac{1}{4\,\pi}\left(\frac{\partial\,X'}{\partial\,x} + \frac{\partial\,Y'}{\partial\,y} + \frac{\partial\,Z'}{\partial\,z}\right)$$

ist, ist entweder gleich

$$-\,\frac{1}{4\,\pi}\,g\,\Delta\,\sigma \quad \text{oder gleich} \quad \frac{\gamma}{4\,\pi}\,(\sigma - s)\,,$$

wenn unter $s$ die räumliche Dilatation der ponderablen Materie verstanden wird. Nur wo $\sigma - s$ von Null verschieden ist, ist freie Elektricität vorhanden. Ihre Dichtigkeit ist aber nicht gleich der Differenz der Dilatation selbst, sondern gleich dieser

Differenz multiplicirt mit der Constanten $\gamma$ des Körpers. *Wir nennen zwei Elektricitätsmengen gleich, wenn $\gamma(\sigma - s)/4\pi$ gleich* ist. Man kann die Dichtigkeit der freien Elektricität definiren als die *relative specifische Dilatation* des Aethers gegen die Materie, specifisch, weil sie vom Material der ponderablen Materie abhängt, speciell von der Grösse $\alpha$, welche die Kraft zwischen Aether und Körpermolecülen bestimmt.

Die in einem Volumenelement vorhandene *wahre* Elektricitätsmenge, die an dem Volumenelement haftet, ist gleich der Aethermenge, welche in ein dilatirtes Element eingetreten ist, aber nicht absolut, sondern specifisch gemessen. Das Coulomb'sche Gesetz folgt, wie bei Hertz, aus der Erhaltung der Energie. Für die Leiter ist die Constante $\alpha$ als ausserordentlich gross anzunehmen, daher ist für sie $\mathfrak{x}' - \mathfrak{x}' = 0$, also sind die Kräfte gleich Null, das Potential constant. Volumenelemente, in denen $\sigma - s$ von Null verschieden ist, bezeichnen wir als *Ionen*. Sie üben auf den benachbarten Aether die Einwirkung, dass sie die räumliche Dilatation $\sigma$ örtlich verschieden machen.

b) *Die magnetostatischen Erscheinungen.* Auch die magnetischen Kräfte haben dabei ein Potential, das sich in bekannter Weise berechnet. Bezeichnet man die doppelten Drehungswinkel eines Aetherelementes mit $\alpha\beta\gamma$, so sind die Kräfte $L' = K\alpha$, die Polarisationen sind diese Drehungswinkel selbst. Daraus folgt, dass die von Hertz als *wahrer Magnetismus* bezeichnete Grösse

$$\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \mathfrak{x}} + \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial \mathfrak{y}} + \frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial \mathfrak{z}} = \frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z}$$

identisch gleich Null ist, in allen Körpern und an der Grenzfläche verschiedener Körper. *Wahrer Magnetismus existirt also nicht nur nicht, sondern diese Grösse hat gar keine Bedeutung,* deswegen es unvorteilhaft ist, sie mit diesem Namen zu bezeichnen. Der freie Magnetismus

$$\frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z} = \left(\frac{\partial K\alpha}{\partial x} + \frac{\partial K\beta}{\partial y} + \frac{\partial K\gamma}{\partial z}\right)$$

ist in allen *homogenen* Körpern im Innern notwendig ebenfalls gleich Null. Im Innern nicht-homogener Körper und allgemein an der Grenze verschiedener Stoffe tritt freier Magnetismus

auf, er besteht in einer sprungweisen Aenderung der Torsionskräfte an den angrenzenden Körpern. Man sieht hieraus, wie die in der alten Anschauung als Magnetismus bezeichnete und für die Hauptsache gehaltene Grösse eine ganz nebensächliche, unbedeutende Rolle spielt. Die Verdrehungen der Aetherteilchen sind im ganzen magnetischen Körper vorhanden, und lassen ihn als einen magnetischen erscheinen, auch wenn im Innern gar kein Sprung auftritt. Daher ist jedes Teilchen eines magnetischen Körpers wieder ein Magnet. Die freie Dichtigkeit $m_f$ des Magnetismus an der Grenzebene $z = 0$ zweier Körper ist

$$4\pi m_f = (K_1 - K_0)\gamma = \frac{K_1 - K_0}{K_1} N_1 = \left(1 - \frac{K_0}{K_1}\right) N_1,$$

wenn $N_1$ die normale Kraftcomponente im zweiten Körper ist. Ist der Körper 0 die Luft, so ist $K_0 / K_1 = \mu$, gleich der magnetischen Permeabilität. Für die paramagnetischen Körper ist $K_1 < K_0$, für die diamagnetischen $K_0 < K_1$. Für weiches Eisen wäre also $K$ eine sehr kleine Grösse, der Aether hätte in diesem nicht die Elasticität wie Stahl, sondern eher wie Kautschuk. Indes lässt sich die Theorie der drehbaren Molecularmagnete in unsere Auffassung einfügen. Wenn die Eisenmolecüle, vermöge ihrer Form oder Bewegung, die Eigenschaft haben, den Aether ihrer Volumenelemente zu verdrehen, so kommt in jedem Volumenelement zu der Polarisation $\alpha\beta\gamma$ noch eine Polarisation (Verdrehung) $\Omega\cos a$, $\Omega\cos b$, $\Omega\cos c$ hinzu, worin $\Omega$ die von dem Molecül erzeugte Drehung um eine durch seine Form bestimmte Axe und $a\,b\,c$ die Winkel sind, welche diese mit der Coordinatenaxe bildet. Liegen die Molecüle regellos durcheinander, so haben $a\,b\,c$ irgend welche Werte. Bei Gleichrichtung der Molecüle durch Anziehung nach dem Coulomb'schen Gesetz bekommt eine von diesen Grössen einen maximalen Wert, die beiden anderen minimale. Es sind also die Grössen $\cos a$, $\cos b$, $\cos c$, welche zwischen $-1$ und $+1$ variiren können, abhängig von der magnetisirenden Kraft.

Die magnetischen Verdrehungen im Innern des Eisenkörpers wären dann:

$$\mathfrak{L} = \alpha + \Omega\cos a, \quad \mathfrak{M} = \beta + \Omega\cos b, \quad \mathfrak{N} = \gamma + \Omega\cos c.$$

Die Grenzbedingungen für den Aether, dass die Verdrehungen desselben um die Normale der Grenzfläche einander gleich sein müssen, gelten noch immer für den Aether, soweit er durch unsere zuerst eingeführten Kräfte bestimmt ist. Diese neuen Verdrehungen kommen einfach additiv zu den früheren hinzu, sodass die freie Dichtigkeit an der Grenzfläche der Luft und des Eisens beträgt

$$\begin{aligned} 4\pi m_f &= (K_1 - K_0)\gamma - K_1 \Omega \cos c \text{ [1]} \\ &= \left(K_1 - K_0 - \frac{K_1 \Omega \cos c}{\gamma}\right)\gamma \\ &= \left(1 - \left(\frac{K_0}{K_1} + \frac{\Omega \cos c}{\gamma}\right)\right) N_1 . \end{aligned}$$

Die Grösse

$$\frac{K_0}{K_1} + \frac{\Omega \cos c}{\gamma}$$

ist dann die magnetische Permeabilität des Eisens und diese kann je nach dem Werte $\Omega \cos c$ beliebig grosse und von der Grösse der Magnetisirung abhängige Werte haben. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass ganz allgemein $K$ in allen Körpern denselben Wert hat und dass die kleinen Abweichungen des $\mu$ von 1 allgemein auf solchen molecularen Verdrehungen beruhen, die eben nur überall viel kleiner wären, als beim Eisen.

### § 7. Die stationären Erscheinungen.

Wenn die äusseren Umstände es gestatten, dass der Zustand unseres Systems stationär bleibt, so müssen die Geschwindigkeiten $d\xi/dt$ unabhängig von der Zeit, also muss $d^2\xi/dt^2 = 0$ sein. Unsere Gleichungen ergeben für die Nichtleiter noch eine Verteilung der elektrischen Kräfte, die von einem Potential abhängt. In den Leitern erhalten wir die Gleichungen

$$4\pi\lambda' \frac{d\xi}{dt} = \frac{\partial M'}{\partial z} - \frac{\partial N'}{\partial y}.$$

Aus den magnetischen Gleichungen folgt, dass die Geschwindigkeiten $d\xi/dt$ sich von einem Potential ableiten, dass sie also Dilatationsgeschwindigkeiten $d\xi'/dt$ sind. Da in den Leitern unserer Annahme nach die Constante $\alpha$ einen sehr

[1] Wegen des Vorzeichens vgl. J. C. Maxwell, Elektricität 2. § 834.

grossen Wert hat, sodass $\mathfrak{x}' - \mathfrak{x}' = 0$ Null ist, so ist erstens die Grösse $d\mathfrak{x}/dt$ gleich der gesamten elektrischen Kraftcomponente $X'$. Zweitens wird $4\pi e_f = (d\sigma/dt)$. Drittens aber folgt aus $\mathfrak{x}' - \mathfrak{x}' = 0$, dass

$$\frac{d\mathfrak{x}'}{dt} = \frac{d\mathfrak{x}'}{dt},$$

und dieses besagt, dass in den metallischen Leitern der Aether sich *nur zugleich* mit der körperlichen Materie translatorisch bewegt, wie es bei den Elektrolyten stets der Fall ist. Rotationen des Aethers um die Molecüle herum sind auch in Leitern möglich und bedingen ihre Magnetisirbarkeit. Die translatorische Bewegung der Molecüle ist aber wegen der molecularen Stösse und Anziehungen nur auf kurze Strecken möglich. Vermöge der Verteilung der magnetischen Kräfte bekommt jedes Molecül des Leiters eine geradlinige fortschreitende Bewegung. Diese Bewegung aber wird durch die Zusammenstösse der Molecüle sofort in eine unregelmässige Wärmebewegung verwandelt und die Leitungsfähigkeit $\lambda$ ist das Maass dafür, mit welcher Geschwindigkeit diese Zerstörung der fortwährend wieder hergestellten geradlinigen Bewegung vor sich geht.[1]) Die Leitungsfähigkeit $\lambda$ ist danach also eine Constante der ponderablen Materie, nicht des Aethers, und man sieht, dass die in enger Beziehung zu der Wärmeleitungsfähigkeit und zu der Constante der inneren Reibung stehen muss, ohne jedoch mit einer von diesen identisch zu sein.

Die Constante der inneren Reibung $\varkappa$ ist ein Maass für die Uebertragung translatorischen Momentes von einem Molecül auf ein anderes, die Wärmeleitungsfähigkeit $k$ ein Maass für die Uebertragung der Wärmeenergie von einem Molecül auf ein anderes, die elektrische Leitungsfähigkeit ein Maass für die Umwandlung translatorischer Energie in Wärmeenergie. Alle drei Grössen hängen von der Molecularbewegung, insbesondere von der Anzahl der Stösse und der freien Weglänge ab. In einem linearen Leiter ist der Mittelwert der in der Richtung des Drahtes durch fortwährende Zerstörung und Wiederherstellung herrschenden Translationsgeschwindigkeit der Molecüle, die dabei aber sich thatsächlich nur in dem engen

1) Vgl. J. H. Poynting, Phil. Trans. (II) **175.** p. 354. 1884; H. Ebert, Wied. Ann. **51.** p. 297. 1894; **52.** p. 431. 1894.

ist. Der sogenannte wahre Magnetismus, den die Maxwell'sche Theorie nur als erfahrungsgemäss gleich Null annimmt, hat überhaupt keine Bedeutung. Der freie Magnetismus, der an der Grenzfläche zweier Körper auftritt, spielt in unserer Auffassung nur eine nebensächliche Rolle. Die magnetischen Eigenschaften des Eisens lassen sich durch Annahme besonderer molecularer Verdrehungen in die Theorie einfügen. Was man wahre Elektricität nennt, besteht in der Aethermenge, die ein specifisch dilatatirtes oder comprimirtes Volumen mehr oder weniger enthält, als im normalen Zustande. Die individuelle Existenz von Ionen lässt sich aus der Theorie erklärlich machen. Der elektrische Strom in den metallischen Leitern ist weder ein Aetherstrom noch überhaupt ein Strom längs der Leiter. Er besteht nur in der Umwandlung geradlinig fortschreitender Bewegung der Molecüle in Wärmebewegung, er ist also durchaus ein Molecularphänomen, kein Aetherphänomen. Die elektrische Leitungsfähigkeit ist eine Körperconstante, die in engen Beziehungen zu der Constänte der Wärmeleitung und der inneren Reibung steht, ohne mit einer von ihnen identisch zu sein. Die variablen Zustände der Elektricität bei den Inductionserscheinungen, bei den Hertz'schen und Lichtschwingungen erklären sich als einfache elastische Bewegungserscheinungen des intermolecularen Aethers. Die Vorstellung, dass der Aether jedes Molecüls an dieses gebunden ist, lässt einsehen, dass eine gänzlich unabhängige Bewegung von Körpern und Aether nicht möglich ist. Die Erscheinungen der Elektricität und des Magnetismus in bewegten Körpern werden sich also ohne weiteres aus den angeführten Annahmen erklären lassen. Zur Behandlung der Dispersionserscheinungen gehört eine leichte Erweiterung der Annahme über die Einwirkung zwischen Aether und ponderabler Materie, durch welche Annahme sofort die Helmholtz'sche elastische Dispersionstheorie gewonnen wird. So scheinen die Hauptthatsachen der Elektricität und des Magnetismus in isotropen Körpern durch verständliche Bewegungen und Gleichgewichtszustände dargestellt.

München, März 1901.

(Eingegangen 20. März 1901.)

indem wir die Kraft gleich $\pm 2 K \alpha^2 (1 + \vartheta)(\xi - \mathfrak{x})$ setzen, wobei $\xi$ und $\mathfrak{x}$ sich additiv aus Dilatations- und Torsionsverschiebungen zusammensetzen, so kommen wir, falls wir noch zwischen den Körpermolecülen Reibung voraussetzen und deren Bewegung also mit berücksichtigen, direct zu der Helmholtz'schen *elastischen Dispersionstheorie.* Diese und andere Erweiterungen, ebenso wie einige weitere Ausführungen des obigen Versuchs sollen einem folgenden Aufsatz überlassen bleiben.

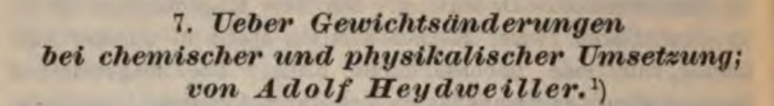
### Zusammenfassung.

Nach der im Vorhergehenden durchgeführten Darstellung wird der Aether im Weltraum wie früher als ein Körper angesehen, der sich wie ein elastischer fester Körper verhält, es werden ihm also wieder die Eigenschaften zugeschrieben, welche Fresnel und Neumann ihm beilegten. In den ponderablen Körpern aber erfährt der Aether von den eingelagerten Molecülen eine Einwirkung bestimmter Art, die sich als Kraft und Gegenkraft äussert. Nicht im normalen Zustand, sondern nur im verschobenen Zustand des Aethers und des Molecüls wird diese Kraft eingeführt. Die Kraft, die das Molecül auf den Aether, der es umgiebt, äussert, drückt sich durch die locale Aenderung der Dilatation des Aethers aus, die Gegenkraft, die der Aether auf das Molecül äussert, drückt sich durch eine relative Verschiebung des Molecüls gegen den ebenfalls verschobenen Aether aus. Diese so eingeführte Kraft zeigt sich als elektrostatische Kraft an. Diejenigen Teile des Körpers, in welchen ein solcher Zustand der Körpers dauernd existirt, sind die Ionen. Durch diese Wechselwirkung zwischen Aether und Körpermolecülen erhält man für die Bewegung des intermolecularen Aethers die Maxwell'schen Gleichungen. Dabei sind die sogenannten magnetischen Polarisationen oder Verschiebungen bestimmt durch die Torsionen des Aetherelementes, während die elektrischen Kräfte, mit Ausnahme der oben eingeführten elektrostatischen, die Geschwindigkeiten der Aetherteilchen sind. Die magnetische Energie eines Körpers ist die potentielle Energie seines Aetherinhaltes, die elektrische Energie des Körpers besteht aus zwei Teilen, von denen die eine die kinetische Energie des Aethers ist, die andere aber, die elektrostatische, potentielle Energie der ponderablen Materie

ist. Der sogenannte wahre Magnetismus, den die Maxwell'-
sche Theorie nur als erfahrungsgemäss gleich Null annimmt,
hat überhaupt keine Bedeutung. Der freie Magnetismus, der an
der Grenzfläche zweier Körper auftritt, spielt in unserer Auf-
fassung nur eine nebensächliche Rolle. Die magnetischen
Eigenschaften des Eisens lassen sich durch Annahme besonderer
iolecularer Verdrehungen in die Theorie einfügen. Was man
ahre Elektricität nennt, besteht in der Aethermenge, die ein
ecifisch dilatatirtes oder comprimirtes Volumen mehr oder
eniger enthält, als im normalen Zustande. Die individuelle
xistenz von Ionen lässt sich aus der Theorie erklärlich machen.
er elektrische Strom in den metallischen Leitern ist weder
n Aetherstrom noch überhaupt ein Strom längs der Leiter.
r besteht nur in der Umwandlung geradlinig fortschreitender
ewegung der Molecüle in Wärmebewegung, er ist also durch-
is ein Molecularphänomen, kein Aetherphänomen. Die elek-
ische Leitungsfähigkeit ist eine Körperconstante, die in engen
eziehungen zu der Constänte der Wärmeleitung und der
neren Reibung steht, ohne mit einer von ihnen identisch zu
in. Die variablen Zustände der Elektricität bei den In-
ictionserscheinungen, bei den Hertz'schen und Licht-
hwingungen erklären sich als einfache elastische Bewegungs-
scheinungen des intermolecularen Aethers. Die Vorstellung,
ss der Aether jedes Molecüls an dieses gebunden ist, lässt
nsehen, dass eine gänzlich unabhängige Bewegung von Kör-
rn und Aether nicht möglich ist. Die Erscheinungen der
ektricität und des Magnetismus in bewegten Körpern werden
ch also ohne weiteres aus den angeführten Annahmen erklären
ssen. Zur Behandlung der Dispersionserscheinungen gehört
ne leichte Erweiterung der Annahme über die Einwirkung
wischen Aether und ponderabler Materie, durch welche An-
ahme sofort die Helmholtz'sche elastische Dispersionstheorie
ewonnen wird. So scheinen die Hauptthatsachen der Elek-
ricität und des Magnetismus in isotropen Körpern durch ver-
ändliche Bewegungen und Gleichgewichtszustände dargestellt.

[illegible]91.

[illegible] März 1901.)



## 7. *Ueber Gewichtsänderungen bei chemischer und physikalischer Umsetzung;* *von Adolf Heydweiller.*[1])

### 1. Einleitung.

Hr. Landolt schliesst seine klassischen „Untersuchungen über etwaige Aenderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper“[2]) mit den Worten: „In physikalischer Hinsicht dürfte es wohl Interesse bieten, die nicht genügend aufgeklärten Gewichtsabnahmen, welche sich bei der Reduction von Silber und Jod stets gezeigt haben, durch eine Reihe weiterer Versuche auf ihr wirkliches Bestehen zu prüfen, denn es herrscht immerhin keine vollständige Sicherheit darüber, dass dieselben sämtlich auf Beobachtungsfehlern beruhen.“ — In der That verdienen diese merkwürdigen Beobachtungen die Aufmerksamkeit der Physiker in hohem Maasse; fehlt es doch gerade in der neueren Geschichte unserer Wissenschaft nicht an Beispielen, wo ähnliche zunächst unscheinbare Beobachtungen die Grundlage weittragender Folgerungen und wichtiger Entdeckungen geworden sind, und auf die Bedeutung, welche solche Untersuchungen für das noch ungelöste Rätsel der Schwerkraft haben können, hat erst jüngst Hr. Poynting[3]) eindringlich hingewiesen.

Der Umstand, dass die grössten und am sichersten festgestellten Gewichtsänderungen, die Hr. Landolt auch bei neuerlichen Versuchen[4]) wiederum bestätigt fand, bei einer Reaction auftreten, bei der Eisen aus einer Ferroverbindung in die Ferriverbindung übergeht und damit seine magnetischen Eigenschaften erheblich ändert, hatte Hrn. O. E. Meyer auf den Gedanken geführt, dass magnetische Kräfte hierbei im Spiele seien, dass eine Inhomogenität des Magnetfeldes im

1) Vorläufige Mitteilung: Physik. Zeitschr. 1. p. 527. 1900.

2) H. Landolt, Zeitschr. f. physik. Chem. 12. p. 1. 1893.

3) J. H. Poynting, Nature 62. p. 403, 1900; Naturw. Rundsch. 15. p. 524, 1900.

4) H. Landolt, Naturw. Rundsch. 15. p. 66. 1900.

Zusammenhang mit der Aenderung der Permeabilität der Reactionsmasse die Gewichtsänderung bedingt habe. Diese Vermutung wurde indes durch Versuche, die Hr. Hänsel[1]) im hiesigen physikalischen Institut anstellte, und eine Untersuchung des Magnetfeldes in Hrn. Landolt's Arbeitsraum, die Hr. Erich Schmidt freundlichst übernahm, nicht bestätigt.

Es blieb noch die Möglichkeit, dass eine Aenderung der magnetischen Eigenschaften an sich — auch im homogenen Magnetfelde — mit einer Aenderung des Gewichtes verbunden sei — Faraday hat bekanntlich lange nach Beziehungen zwischen elektromagnetischen und Schwerkräften gesucht und den Gedanken eines Zusammenhanges nie völlig aufgegeben.[2]) Es war unter dieser Voraussetzung eine viel grössere Gewichtsänderung bei der Ueberführung metallischen Eisens in eine seiner Verbindungen oder der Ausscheidung aus einer solchen zu erwarten, da die damit verbundenen Aenderungen der magnetischen Permeabilität die bei der Ueberführung des Ferro- in das Ferrisalz weit übertreffen.

Diese Ueberlegung bildete den Ausgangspunkt der nachfolgenden Untersuchungen. Zwar sprachen schon Versuche von Hrn. Sanford und Frl. Ray[3]) nicht für die Richtigkeit der obigen Vermutung; indessen sind diese Versuche nicht so sehr beweisend, wegen der beträchtlichen Gewichtsunterschiede bei den einzelnen Wägungen, die fast $^1/_2$ mg erreichen und wohl auf ungenügende Temperaturbedingungen zurückzuführen sind.

### 2. Versuchsfolge.

Die erste Reaction, die demgemäss in Angriff genommen wurde, war die zwischen Eisen und Kupfersulfat, mit der eine beträchtliche Verminderung der Permeabilität verbunden ist infolge des Ueberganges des metallischen Eisens in eine Verbindung. Es wäre also eine beträchtliche Gewichtsvermehrung nach Obigem zu erwarten gewesen.

---

1) M. Hänsel, Inaugural-Dissertation, Breslau 1899.

2) Vgl. M. Faraday, Exper. Res. in Electr. Ser. 24. 1850.

3) F. Sanford und Lillian Ray, Phys. Rev. 5. p. 247. 1897 7. p. 236. 1898.

Ein mehr zur Orientirung unternommener und nicht ganz einwandsfreier Vorversuch ergab im Gegenteil eine merkliche Gewichtsabnahme von etwa 0,3 mg. Bei diesem Vorversuch war die Kupfersulfatlösung erheblich angesäuert, um mit Sicherheit alles Eisen in das Sulfat überzuführen. Um festzustellen, ob etwa dieser Säurezusatz in irgend einer Weise an der Gewichtsänderung beteiligt sei, wurde bei dem nächsten Versuch der Kupfersulfatlösung etwas Natronlauge zugefügt bis zum Ausfällen einer kleinen Menge von Kupferhydroxyd. Auch bei diesem, mit aller Sorgfalt angestellten Versuch ergab sich wieder eine die Beobachtungsfehler weit übersteigende Gewichtsabnahme von 0,22 mg. — Weitere Versuche mit saurer oder basischer Kupfersulfatlösung ergaben Gewichtsabnahmen von derselben Grössenordnung, im ersteren Falle aber etwas geringere, als im letzteren.

Ich suchte nunmehr das Kupfersulfat soweit wie möglich zu neutralisiren, indem ich es aus einer basischen Lösung umkrystallisirte. Die damit hergestellte Lösung zeigte nur noch äusserst schwach saure Reaction und ergab bei zwei Versuchen Gewichtsänderungen von nur 0,026 und 0,019 mg, die innerhalb der Versuchsfehler und ausserdem in entgegengesetztem Sinne liegen, eine Abnahme und eine Zunahme.

Bei den vorstehenden Versuchen war ein Teil des Kupfersulfats ungelöst, da die zugefügte Wassermenge zur vollständigen Lösung nicht ausreichte. Die vollständige Umsetzung war daher mit einer Auflösung verbunden. Es entstand die Frage, ob die gefundenen Gewichtsänderungen ganz oder zum Teil von dieser Auflösung herrührten.

Versuche ergaben, dass in der That auch mit der Auflösung von *saurem* Kupfersulfat eine merkliche Gewichtsabnahme (von ca. 0,1 mg) verbunden ist, während, in Uebereinstimmung mit den vorhergehenden Versuchen, die Auflösung von neutralem Kupfersulfat eine merkliche Gewichtsänderung nicht ergab. Das Hinzufügen von Schwefelsäure zum Lösungswasser im ersten Fall bewirkte keine Vermehrung, sondern eher eine Verminderung der Gewichtsabnahme, die wohl auf die verminderte Löslichkeit infolge des Säurezusatzes zurückzuführen ist, da die Auflösung immer bis zur Sättigung erfolgte.

Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu Kupfersulfatlösung gab keine merkliche Gewichtsänderung. Dagegen bewirkte ıfügung von Kaliumhydroxyd zu Kupfersulfatlösung, also ısfällen von Kupferhydroxyd, wieder merkliche Gewichtsınahmen, die bei einer Reihe von Versuchen zwischen 0,03 ıd 0,09 mg schwankten. Hier wirkt also das Ausfällen eines sten Körpers aus der Lösung ebenso gewichtsvermindernd, e vorher die Auflösung des sauren Kupfersulfats.

In einem dritten Fall von Aenderung des Aggregatzuındes bei der Reaction, bei der Ausfällung von Bariumsulfat s dem Chlorid durch Schwefelsäure zeigte sich keine sichere ewichtsänderung.

Endlich fand sich bei der Neutralisation von Essigsäure it Ammoniak eine kleine Gewichtsverminderung von 0,025 s 0,035 mg, welche kaum die Beobachtungsfehler übersteigt.

Die letzten beiden Reactionen zeigen, das die von Hrn. Lieben[1]) geäusserte Vermutung, die Landolt'schen Gechtsänderungen möchten in einem Zusammenhang mit der ınderung der Ionenzahl stehen, nicht zutrifft. Die Ausfällung s Bariumsulfats bedingt eine Verminderung, die Neutralition einer schwachen Säure mit einer schwachen Basis eine trächtliche Vermehrung der Ionenzahl.

An diesem Punkte mussten die Versuche vorläufig abbrochen werden, da das hiesige physikalische Institut in ein ues Gebäude verlegt wurde.

Eine bestimmte Richtschnur für die Fortsetzung ist aus nen einstweilen noch nicht zu entnehmen. Man ist noch f Herumprobiren angewiesen.

### 3. Versuchsanordnung.

Bei der Anordnung der Versuche bin ich in allem Wesentchen meinen Vorgängern, insbesondere den Herren Kreichıuer[2]) und Landolt gefolgt und habe mir deren Erfahrungen Nutze gemacht.

Die Reactionsgefässe waren ∩-förmig mit zwei gleich- oder gleichweiten Schenkeln von etwa 2 und 4 cm Durchmesser

1) R. v. Lieben, Physik. Zeitschr. 1. p. 237. 1900.

2) D. Kreichgauer, Verhandl. d. physik. Gesellsch. zu Berlin 10. 13. 1891.

und 20 cm Länge aus Thüringer Glas und wurden vor der Benutzung innen und aussen mehrere Stunden mit heissem Wasser und tagelang mit kaltem Wasser ausgelaugt. Die Gewichtsconstanz war dann sehr befriedigend. Sie befanden sich während der Versuchsdauer entweder im Waagekasten oder unter einer Glasglocke. Es wurden stets zwei an Gewicht und Volumen nahe gleiche Gefässe miteinander verglichen; die Gewichte waren meist auf Bruchteile eines Gramms, die Volumina auf einige Cubikcentimeter abgeglichen; der Gewichtsunterschied wurde durch Platingewichte ergänzt, der Ueberschuss des Auftriebes in der Luft nach der wechselnden Luftdichte in Rechnung gesetzt, und zu diesem Zweck Temperatur, Barometerstand und Luftfeuchte stets mit ausreichender Genauigkeit notirt, sowie die Volumina vor und nach der Reaction durch hydrostatische Wägungen bestimmt. Das unvermeidliche Anfassen der Gefässe geschah nur mit sauberen hellen Glacéhandschuhen. Die Gefässe wurden mit Neusilberhaken an der Waage aufgehangen.

Die Waage ist von Sartorius in Göttingen für Hrn. Hänsel's oben erwähnte Versuche völlig eisenfrei hergestellt und arbeitet sehr gut. Sie trägt bis 500 g auf jeder Schale und hat bei mittlerer Belastung eine Empfindlichkeit von etwa 1 p. pro Milligramm. Bei den ungünstigen örtlichen Verhältnissen und den beträchtlichen mechanischen und thermischen Störungen, denen meine Versuche ausgesetzt waren, erwies sich eine Vergrösserung der Empfindlichkeit, die durch Spiegelablesung wohl zu erreichen gewesen wäre, nicht als vorteilhaft. Bei geeigneter Ausführung der Wägungen liess sich auch so eine Genauigkeit von 0,01—0,02 mg erreichen, und zu überschreiten war dieselbe auch bei erhöhter Empfindlichkeit nicht. Eine automatische Vertauschung der Belastungen gestattet die Waage nicht; die Vertauschung wurde vielmehr mit der handschuhgeschützten Hand vorgenommen. Ein Anfassen der Gefässe bei Vornahme der Umsetzung ist ja ohnehin kaum zu vermeiden.

Nach mehrfachem Abändern und Probiren wurden die meisten Versuche in der Weise durchgeführt, die das folgende beliebig herausgegriffene Beispiel in den Einzelheiten zeigt (vgl. Tab. 1).

## Tabelle 1.

**25. Juni. Red. Barometerst. zu Anf.: 746,75, zu Ende: 746,25, Mittel 746,5 mm, Luftfeuchte 62 Proc., Temp. 20,35° im Mittel, Luftdichte: 0,001 176.**

### 1. Hälfte der Beobachtungsreihe.

| Temperatur | Belastung mg | Umkehrpunkte | Einstellung | Mittel | Empfindlichkeit pro mg |
|---|---|---|---|---|---|
| | 115,0 links | 6,5 6,65 6,8<br>13,3 13,15 | 9,937 | 9,947 | |
| 19,98° | do. | 13,0 12,85 12,75<br>6,95 7,1 | 9,946 | | 1,023 |
| | 114,0 links | 2,9 3,35 3,6<br>18,75 18,45 | 10,941 | 10,970 | |
| | | Gefässe vertauscht. | | | |
| | 112,6 rechts | 13,4 13,25 13,05<br>6,4 6,5 | 9,841 | 9,864 | |
| | do. | 6,6 6,8 6,95<br>12,9 12,8 | 9,816 | | 1,027 |
| 20,20° | 113,6 rechts | 14,35 14,15 14,0<br>7,6 7,7 | 10,900 | 10,891 | |
| | do. | 7,85 7,95 8,1<br>13,85 13,75 | 10,883 | | |
| | 112,6 rechts | 12,75 12,65 12,6<br>7,0 7,15 | 9,871 | | |
| | do. | 7,3 7,4 7,45<br>12,5 12,45 | 9,929 | | |
| | | Gefässe vertauscht. | | | |
| | 114,0 links | 16,65 16,45 16,25<br>5,45 5,65 | 11,000 | | |
| 20,42° | 115,0 links | 13,45 13,25 13,1<br>6,55 6,7 | 9,946 | | |
| | do. | 6,85 7,0 7,15<br>13,0 12,85 | 9,962 | | |

Daraus folgt der Gewichtsunterschied

$$m = \frac{115,0 + 112,6}{2} + \frac{9,947 - 9,864}{2,050} = 113,840 \text{ mg}$$

Bei einem Volumenunterschied von 1,225 cm³ beträgt die
Correction auf den leeren Raum . . . . . . . . + 1,440 „

Also der reducirte Gewichtsunterschied . . . . . . . 115,280 mg

## Tabelle 1 (Fortsetzung).

### 2. Hälfte der Beobachtungsreihe.

| Temperatur | Belastung mg | Umkehrpunkte | Einstellung | Mittel |
|---|---|---|---|---|
| | 112,6 rechts | 15,4 15,2 15,0<br>4,35 4,55 | 9,825 | 9,768 |
| | do. | 4,75 5,0 5,25<br>14,75 14,55 | 9,825 | |
| 20,38° | 113,6 rechts | 16,6 16,45 16,25<br>5,25 5,45 | 10,891 | 10,851 |
| | | Gefässe vertauscht. | | |
| | 115,0 links | 6,6 6,8 6,95<br>13,25 13,05 | 9,966 | 9,954 |
| | do. | 12,95 12,8 12,7<br>7,1 7,25 | 9,996 | |
| 20,50° | 114,0 links | 8,1 8,3 8,4<br>13,75 13,6 | 10,971 | 10,979 |
| | do. | 13,5 13,45 13,4<br>8,5 8,55 | 10,987 | |
| | 115,0 links | 7,45 7,5 7,6<br>12,4 12,3 | 9,933 | |
| | do. | 12,2 12,1 12,05<br>7,65 7,8 | 9,921 | |
| | | Gefässe vertauscht. | | |
| | 113,6 rechts | 15,25 15,1 14,95<br>6,45 6,6 | 10,812 | |
| 20,60° | 112,6 rechts | 4,75 5,0 5,25<br>14,5 14,35 | 9,712 | |
| | do. | 14,1 13,95 13,8<br>5,4 5,55 | 9,712 | |

Daraus $m = \frac{115,0 + 112,6}{2} + \frac{9,954 - 9,768}{2.108} = 113,888$ mg

Reducirt auf den leeren Raum . . . . . 115,328 „

Als Mittelwert aus der ganzen Reihe also **115,304** „

Anfänglich wurden noch häufige Nullpunktsbestimmungen in die Beobachtungen eingeschaltet; diese Vorsicht erwies sich aber als überflüssig, da nur kleine regelmässige Verschiebungen des Nullpunktes im Zusammenhang mit Temperaturänderungen auftraten. Plötzliche Versetzungen, über die Hr. Landolt klagt, habe ich bei meiner Waage nie beobachtet.

Die in den folgenden Zusammenstellungen enthaltenen Werte der Gewichtsunterschiede sind je ein Mittelwert einer solchen Beobachtungsreihe, deren Dauer etwa $^3/_4$ Stunden betrug, und deren für jedes Gefässpaar im allgemeinen nur eine am Tage gemacht wurde. Es wurde auf das Peinlichste darauf geachtet, dass sowohl die Behandlung der beiden Gefässe untereinander, als auch die jedes einzelnen vor und nach der Reaction soweit wie eben möglich die gleiche war, sowie dass die verschiedenen Beobachtungsreihen unter möglichst gleichen Umständen, z. B. auch möglichst zu derselben Tageszeit angestellt wurden. Nur so gelang es, schliesslich eine Uebereinstimmung der verschiedenen Ergebnisse bis auf einige Hundertelmilligramm zu erzielen.

Nachdem mehrere übereinstimmende Gewichtsvergleichungen gewonnen waren, wurde die Umstetzung in dem einen Gefässe ganz oder teilweise vorgenommen, und nach einer Zwischenpause von wenigstens einem Tage, nachdem sicher die entstandenen Temperaturunterschiede sich völlig ausgeglichen hatten, die Beobachtungen in gleicher Weise wiederholt; dann folgte eventuell die vollständige Umsetzung im ersten Gefässe, weitere Beobachtungen, die Umsetzung im zweiten Gefässe und die letzte Reihe von Vergleichungen.

Die Füllung der beiden Gefässe war fast immer ganz oder nahezu gleich.

Ein nicht unbeträchtlicher Teil der Versuche missglückte dadurch, dass die (nicht genügend gekühlten) Gefässe während der Beobachtungen Sprünge bekamen. Es machte sich das immer bald bemerklich durch zunehmende Gewichtsänderungen; die bezüglichen Beobachtungen wurden verworfen.

### 4. Versuchsfehler und Störungen.

Die grösste Schwierigkeit der Versuche liegt in der Vermeidung von störenden Temperatureinflüssen, insbesondere vor

kleinsten Temperaturungleichheiten der beiden Gefässe. Es sind daher stärkere Temperaturschwankungen im Beobachtungsraume nicht nur während der Versuchsdauer, sondern auch geraume Zeit vorher sorgfältig zu vermeiden, und die beiden Gefässe soweit wie eben möglich an Stellen gleicher Temperatur, am besten möglichst nahe zusammen, aufzubewahren. Ich fand mehrfach scheinbare Aenderungen des Gewichtsunterschiedes um mehrere $^1/_{10}$ mg, wenn die Gefässe über Nacht an verschiedenen Stellen des Zimmers gestanden hatten, und zwar erschien immer dasjenige schwerer, das dem Fenster näher gewesen war.

Ferner ergiebt ein Abwischen oder Abstauben der Gefässe mit einem Tuch oder Haarpinsel vor den Beobachtungen immer kleine Gewichtsunterschiede, die sich nicht auf Entfernen von Fremdkörpern, sondern, da sie sich allmählich wieder verlieren, nur auf verschiedene Erwärmung zurückführen lassen, auch wenn beide Gefässe in möglichst gleicher Weise behandelt werden.

So ergaben zwei Gefässe unmittelbar nach stärkerem Abstauben die Gewichtsunterschiede:

| | | |
|---|---|---|
| | 0,993 971 | 0,994 015 g |
| am folgenden Tage | 0,994 063 | 0,994 076 g |
| zwei Tage später | 0,994 065 | 0,994 058 g |

Wenn die Gefässe daher abgestaubt wurden, so geschah es am Tage vor den Beobachtungen. Bei der Art der Aufbewahrung im geschlossenen Waagekasten oder unter einer Glasglocke erwies sich das Abstauben meist als überflüssig; ich habe nur ein einziges Mal eine sprungweise merkliche Gewichtsänderung gefunden, die wahrscheinlich auf einen Fremdkörper zurückzuführen war.

Dieser grosse Einfluss der Temperatur auf die Beobachtungen ist indessen wesentlich auf die gleichzeitigen Temperaturunterschiede während der Wägungen beschränkt. Auch länger dauernde und beträchtliche Erwärmung eines der Gefässe bewirkt, bei der erwähnten vorherigen Behandlung mit heissem und kaltem Wasser, nach Wiederherstellung des Temperaturgleichgewichtes keine merkliche Gewichtsänderung. Es ist das wichtig, wegen der vielfach nicht unbeträchtlichen Reactionswärme.

Die Vermutung, dass die beobachteten Gewichtsänderungen etwa auf diese zurückzuführen seien, wird durch mehrere Umstände widerlegt. Einmal durch die erwähnten Versuche; mehrstündige Erwärmung des einen Reactionsgefässes bewirkte keinen merklichen Gewichtsunterschied, in Uebereinstimmung mit ähnlichen Versuchen von Landolt und Kreichgauer.

Sodann treten die Gewichtsänderungen bei gleicher Reactionswärme einmal in merklichem Betrage auf, und das andere Mal bei wenig veränderten Versuchsbedingungen fehlen sie (vgl. Versuche Ia, Ib und Ic); endlich sind merkliche Gewichtsabnahmen sowohl bei positiver Reactionswärme (Erwärmung), wie auch bei negativer (Abkühlung) (Versuche IIIb und IIIc) beobachtet worden.

Als Fehlerquelle kommen weiter etwaige Volumenänderungen der Gefässe in Betracht. Ein Teil der Umsetzungen ist mit einer bedeutenden Volumenänderung der Reactionsmasse verbunden, die ihrerseits einen Ueber- oder Unterdruck in dem Gefässe bedingt. Bei einem Volumen von etwa 300 $cm^3$ bringt aber eine Aenderung um nur $^1/_{30000}$ gleich etwa 0,01 $cm^3$ schon eine merkliche Aenderung des Auftriebes um 0,01 mg etwa hervor. Es war daher nötig, die Volumina vor und nach der Reaction jedesmal zu bestimmen, was durch hydrostatische Wägung geschah. Es traten einige Male kleine Aenderungen von einigen Hundertel Cubikcentimetern auf.

Störende Einflüsse elektrischer Kräfte, wie sie von Hrn. Hennig beobachtet wurden, habe ich auch bei besonderer Aufmerksamkeit nicht bemerken können.

Ebenso wenig kamen magnetische Kräfte ins Spiel. Ich überzeugte mich von der ausreichenden Homogenität des Magnetfeldes in meiner Waage in einfacher Weise dadurch, dass ich die Gewichte zweier nahe gleichen, weichen Eisenstäbe von 500 g ca. in abwechselnd horizontaler und verticaler Lage gegeneinander abglich. Die gefundenen Gewichtsunterschiede sind kleiner als 0,3 Milliontel des Gesamtgewichtes, kommen also bei den 20 g nicht übersteigenden Eisenmassen meiner Versuche sicher nicht in Betracht.

Bei der Beurteilung der Genauigkeit der Versuche kommen zunächst die Wägefehler in Betracht, die sich aus der Uebereinstimmung der Einzelwägungen vor bez. nach jeder Reaction

beurteilen lassen. Wenn ich von den ersten, die Reaction Eisen-Kupfersulfat betreffenden Versuchen absehe, bei denen wegen ungünstigerer Temperaturbedingungen grössere Abweichungen vorkamen, so stimmen die Einzelwägungen fast immer bis auf 0,05 mg, meist bis auf 0,03 mg überein und der *wahrscheinliche* Fehler des Mittelwertes bleibt fast immer unter 0,01 mg. Nehmen wir einen möglichen Fehler dieser Mittelwerte von 0,01 mg an, so kann die Gewichtsänderung bei der Reaction durch die Wägung allein um 0,02 mg fehlerhaft sein. Hierzu kommen Fehler in der Volumenvergleichung, die infolge von Unsicherheit in der Temperaturbestimmung des Wassers bei den hydrostatischen Wägungen zu einem etwa ebenso grossen Fehler Veranlassung geben kann. Man wird also behaupten dürfen, dass der Fehler in der Bestimmung der Gewichtsänderung 0,04 mg nicht übersteigen, bei dem unter günstigeren Bedingungen angestellten Versuchen aber erheblich kleiner sein wird. Gewichtsänderungen, die $^1/_{20}$ mg überschreiten, sind daher, namentlich, wenn sie wiederholt im gleichen Sinne auftreten, nicht auf Beobachtungsfehler zurückzuführen.

### 5. Die Versuche.

Versuche Ia. $Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$.

Das Eisen war „Ferrum limatum“, das Kupfersulfat aus käuflichem Material mehrmals umkrystallisirt, zuletzt unter Zusatz von Aetzkali zur Lösung, sodass die saure Reaction des gelösten Salzes ganz bedeutend abgeschwächt war.

| | | Gefäss *A* | Gefäss *B* | |
|---|---|---|---|---|
| Füllung: | Fe | 13,965 g | 13,957 g | 1. Seite |
| „ | $CuSO_4$, 5 $H_2O$ | 63,81 | 63,06 | } 2. Seite |
| „ | Wasser | 100,10 | 99,97 | |
| | Gesamtgewicht | 264,8 | 262,0 | |

$A = B + 2{,}831$ g.

| | Gefäss *A* | Gefäss *B* |
|---|---|---|
| Volumen vor der Reaction | 214,009 cm$^3$ | 214,558 cm$^3$ [1]) |
| „ nach „ „ | 214,032 „ | 214,588 „ |

1) Die Volumenangaben sind hier und im Folgenden immer auf gleiche Temperaturen vor und nach der Reaction bezogen.

Vor der Reaction. Volumenunterschied $\delta V = 0{,}549$ cm³.

| Datum | Temp. $t$ | Barometer-stand $b$ | Luft-dichte $d$ | Gewichtsunterschied $m$ g | $m'$ g (red. auf luftleeren Raum) |
|---|---|---|---|---|---|
| 15. I. 1900 | 17,2° | 753,8 | 0,001202 | 2,831249 | 2,830589 |
| 16. I. | 17,7 | 744,7 | 1186 | 242 | 590 |
| 17. I. | 17,3 | 743,9 | 1187 | 245 | 593 |
| 18. I. | 18,7 | 739,5 | 1173 | 202 | 557 |
| | | | | Mittel | 2,830582 |
| | | | | | ± 84 [1] |

Nach der Reaction in $A$. $\delta V = 0{,}532$ cm³.

| Datum | $t$ | $b$ | $d$ | $m$ g | $m'$ g |
|---|---|---|---|---|---|
| 19. I. 00 | 18,6° | 753,8 | 0,001196 | 2,831228 | 2,830592 |
| 20. I. | 17,6 | 757,7 | 1207 | 221 | 579 |
| 22. I. | 17,6 | 750,6 | 1196 | 157 | 522 |
| 23. I. | 17,7 | 746,2 | 1188 | 162 | 530 |
| | | | | Mittel | 2,830556 |
| | | | | | ± 175 |

Gewichtsänderung von $A$: $-0{,}026$ mg.

Nach der Reaction in $B$. $\delta V = 0{,}556$ cm³.

| Datum | $t$ | $b$ | $d$ | $m$ g | $m'$ g |
|---|---|---|---|---|---|
| 24. I. 00 | 17,6° | 747,7 | 0,001191 | 2,831140 | 2,830478 |
| 25. I. | 17,8 | 741,4 | 1178 | 194 | 539 |
| 26. I. | 17,1 | 750,3 | 1196 | 200 | 535 |
| 27. I. | 18,3 | 742,9 | 1180 | 236 | 580 |
| 29. I. | 17,4 | 738,4 | 1176 | 207 | 553 |
| | | | | Mittel | 2,830537 |
| | | | | | ± 167 |

Gewichtsänderung von $B$: $+0{,}019$ mg.

Diese Versuche litten noch sehr unter Temperaturstörungen; einmal weil die geeignetste Vermeidung derselben erst gelernt werden musste, dann auch wegen der nicht zu umgehenden starken nächtlichen Abkühlungen. Daher lässt hier die Uebereinstimmung der Einzelwägungen noch sehr zu wünschen übrig, und die zwischen den drei Mittelwerten gefundenen Unterschiede sind hier völlig auf Rechnung von Beobachtungsfehlern

1) Die Zahlen unter dem Mittelwert bedeuten hier und im Folgenden immer den *mittleren* Fehler in Zehntausendstel mg.

zu setzen. Würde man die besonders stark abweichende Wägung vom 24. I. fortlassen, wozu ein bestimmter Grund allerdings nicht vorliegt, so würde sich die letzte Gewichtsänderung auf +0,004 mg reduciren.

Versuche Ib und Ic. $Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$.

Der Kupfersulfatlösung war eine kleine Menge Kalium- oder Natriumhydroxyd oder aber von Schwefelsäure zugesetzt.

Erste Versuchsreihe.

| | | Gefäss $A$ | Gefäss $B$ | |
|---|---|---|---|---|
| Füllung: | Fe | 14,980 g | 14,981 g | 1. Seite |
| „ | $CuSO_4$, $5H_2O$ | 79,90 | 66,67 | 2. Seite |
| „ | Wasser mit kleinem Zusatz von NaOH | 130,0 | 143,2 | 2. Seite |
| | Gesamtgewicht | 305,0 | 307,5 | |

$$A + 2,487\ g = B.$$

| | | |
|---|---|---|
| Volumen vor der Reaction | 233,178 cm³ | 236,311 cm³ (nicht ganz sicher) |
| „ nach „ „ | — | 236,312 „ |

Vor der Reaction. $\delta V = 3,133$ cm³.

| Datum | $t$ | $b$ | $d$ | $m$ g | $m'$ g |
|---|---|---|---|---|---|
| 3. I. 00 | 18,1° | 742,9 | 0,001181 | 2,487252 | 2,490952 |
| 4. I. | 18,3 | 743,6 | 1181 | 235 | 935 |
| 5. I. | 18,4 | 742,5 | 1179 | 246 | 940 |
| | | | | Mittel | 2,490942 |
| | | | | | ± 5 |

Nach der Reaction in $A$. $\delta V = 3,134$ cm³.

| Datum | $t$ | $b$ | $d$ | $m$ g | $m'$ g |
|---|---|---|---|---|---|
| 6. I. 00 | 18,1° | 756,2 | 0,001202 | 2,486944 | 2,490712 |
| 7. I. | 15,9 | 756,6 | 1212 | 971 | 771 |
| 8. I. | 17,7 | 753,6 | 1201 | 960 | 723 |
| | | | | Mittel | 2,490735 |
| | | | | | ± 181 |

Gewichtsänderung von $A$: $-0,217$ mg.

Die Fortsetzung dieser Versuchsreihe, die ebenso wie die vorige noch unter beträchtlichen thermischen Störungen zu leiden hatte, wurde dadurch verhindert, dass infolge eines Unfalles Gefäss $B$ zerbrach.

**Zweite Versuchsreihe.**

| | | Gefäss *A* | | Gefäss *B* | |
|---|---|---|---|---|---|
| Füllung: | Fe | 15,02 g | | 15,04 g | 1. Seite |
| „ | $CuSO_4$, 5 $H_2O$ | 69,63 | | 69,64 | 2. Seite |
| „ | Wasser | 100,0 | | 112,0 | 2. Seite |
| „ | $NaOH + H_2O$ spec. Gew. 1,009 | 15,18 | $H_2SO_4 + H_2O$ spec. Gew. 1,118 | 2,24 | 2. Seite |
| | Gesamtgewicht | 314,0 | | 314,5 | |

$A + 0{,}541$ g $= B$.

| | | |
|---|---|---|
| Volumen vor der Reaction | 378,123 cm³ | 378.084 cm³ |
| „ nach „ „ | 378,123 „ | 378,077 „ |

Vor der Reaction. $\delta V = 0{,}039$ cm³.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 15. II. 00 | 17,1° | 750,7 | 0,001201 | 0,541520 | 0,541473 |
| 16. II. | 16,4 | 745,1 | 1195 | 543 | 496 |
| 27. II. | 17,1 | 742,3 | 1189 | 590 | 543 |
| 28. II. | 17,6 | 740,5 | 1183 | 583 | 536 |
| 1. III. | 16,5 | 742,9 | 1187 | 544 | 497 |
| | | | | Mittel | 0,541509 |
| | | | | | ± 133 |

Nach der Reaction in *A*. $\delta V = 0{,}039$ cm³.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 2. III. 00 | 17,2° | 744,7 | 0,001192 | 0,541713 | 0,541666 |
| 5. III. | 16,3 | 745,5 | 1197 | 740 | 693 |
| 6. III. | 17,2 | 752,9 | 1205 | 697 | 650 |
| | | | | Mittel | 0,541670 |
| | | | | | ± 125 |

Gewichtsänderung von *A*: −0,161 mg.

Nach der Reaction in *B*: $\delta V = 0{,}046$ cm³.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 8. III. 00 | 17,9° | 756,3 | 0,001207 | 0,541616 | 0,541561 |
| 9. III. | 17,3 | 756,8 | 1210 | 637 | 582 |
| 12. III. | 18,1 | 758,9 | 1211 | 665 | 610 |
| 13. III. | 17,9 | 746,1 | 1191 | 608 | 553 |
| 20. III. | 15,9 | 748,0 | 1202 | 615 | 560 |
| | | | | Mittel | 0,541573 |
| | | | | | ± 104 |

Gewichtsänderung von *B*: −0,097 mg.

Nach dem 16. II. zeigte der Gewichtsunterschied eine sprungweise und dauernde Vermehrung um etwa 0,15 mg, ging indessen nach wiederholtem sorgfältigen Abstauben wieder an-

nähernd auf den früheren Wert zurück, der sich dann wieder ziemlich constant hielt (Beobachtungen vom 27. II. bis 1. III.). Es muss also für diese Gewichtsänderung ein allerdings nicht auffindbarer Fremdkörper auf dem Gefäss *B* verantwortlich gemacht werden.

Dritte Versuchsreihe.

| | | Gefäss *A* | | Gefäss *B* | |
|---|---|---|---|---|---|
| Füllung: | Fe | 18,3 g | | 18,3 g | 1. Seite |
| „ | $CuSO_4$, 5 $H_2O$ | 98,0 | | 103,2 | 2. Seite |
| „ | $H_2O$ | 103,0 | | 90,0 | 2. Seite |
| „ | KOH | 0,23 | $H_2SO_4 + H_2O$ spec. Gew. 1,022 | 2,05 | 2. Seite |
| Gesamtgewicht | | 310,4 | | 310,0 | |

$A = B + 0,400$ g.

| | | |
|---|---|---|
| Volumen vor der Reaction | 268,238 cm³ | 268,832 cm³ |
| „ nach „ „ | 268,258 „ | 268,837 „ |

Vor der Reaction. $\delta V = 0,594$ cm³.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 14. VII. 00 | 20,8° | 751,4 | 0,001181 | 0,399545 | 0,398843 |
| 16. VII. | 23,3 | 752,8 | 1172 | 531 | 835 |
| 17. VII. | 23,6 | 752,8 | 1171 | 542 | 847 |
| | | | | Mittel | 0,398842 |
| | | | | | ± 35 |

Nach der Reaction in *A*. $\delta V = 0,574$ cm³.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 18. VII. 00 | 23,7° | 755,1 | 0,001173 | 0,399326 | 0,398653 |
| 19. VII. | 23,5 | 755,8 | 1176 | 358 | 681 |
| 20. VII. | 24,1 | 755,7 | 1173 | 342 | 665 |
| | | | | Mittel | 0,398666 |

Gewichtsänderung von *A*: $-0,176$ mg. ± 81

Nach der Reaction in *B*. $\delta V = 0,579$ cm³.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 21. VII. 00 | 24,7° | 755,4 | 0,001170 | 0,399518 | 0,398841 |
| 24. VII. | 23,8 | 751,3 | 1167 | 494 | 818 |
| 25. VII. | 23,7 | 752,9 | 1170 | 490 | 813 |
| | | | | Mittel | 0,398824 |

Gewichtsänderung von *B*: $-0,158$ mg. ± 86

Bei Vornahme der Reaction in *A* wurde ein nicht unbeträchtlicher Teil des Eisenpulvers zu einem festen Klumpen

zusammengebackt, der auf der Oberfläche sich mit reducirtem Kupfer bedeckte, im Innern unverändert blieb, sodass nicht die ganze Eisenmasse an der Reaction beteiligt war. Im übrigen war bei den vorstehenden Versuchen die Kupfersulfatmenge zur Verwandlung des vorhandenen Eisens in das Ferrosulfat mehr, wie ausreichend bemessen.

Im Gegensatz zu den Versuchen Ia zeigt sich also bei den Versuchen Ib und Ic regelmässig eine die Versuchsfehler weit übersteigende Gewichtsverminderung, die bei der alkalischen Reaction etwas grösser ist, als bei der sauren.

### Versuche IIa und IIb.

**Auflösung von Kupfersulfat in Wasser.**

Das Kupfersulfat in Gefäss *A* war, wie bei den Versuchen Ia durch Umkrystallisiren aus einer mit Kalilauge versetzten Lösung gewonnen, während Gefäss *B* einfach umkrystallisirtes, saures Kupfersulfat enthielt.

| | Gefäss *A* | Gefäss *B* | |
|---|---|---|---|
| Füllung: $CuSO_4, 5H_2O$ | 61,87 g | 61,83 g | 1. Seite |
| „ $H_2O$ | 150,77 | 147,21 | 2. Seite |
| Gesamtgewicht | 334,2 | 330,0 | |

$$A = B + 4{,}193 \text{ g}.$$

| | | |
|---|---|---|
| Volumen vor der Reaction | 383,586 cm³ | 384,106 cm³ |
| „ nach „ „ | 383,581 „ | 384,091 „ |

Vor der Auflösung. $\delta V = 0{,}520$ cm³.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 5. II. 00 | 17,7° | 742,0 | 0,001181 | 4,192981 | 4,192367 |
| 6. II. | 17,5 | 741,3 | 1177 | 964 | 352 |
| 7. II. | 17,8 | 743,0 | 1184 | 991 | 375 |
| | | | | Mittel | 4,192365 |
| | | | | | ± 67 |

Nach der Auflösung in *A*. $\delta V = 0{,}525$ cm³.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 8. II. 00 | 17,9° | 745,8 | 0,001187 | 4,192963 | 4,192340 |
| 9. II. | 16,5 | 753,8 | 1206 | 972 | 339 |
| 12. II. | 17,4 | 739,9 | 1179 | 953 | 334 |
| 19. II. | 17,2 | 738,3 | 1177 | 948 | 330 |
| | | | | Mittel | 4,192336 |

Gewichtsänderung von *A*: −0,029 mg. ± 23

Nach der Auflösung in *B*. $\delta V = 0{,}510\ cm^3$.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 23. II. 00 | 18,5° | 749,6 | 0,001191 | 4,193085 | 4,192478 |
| 26. II. | 17,1 | 751,6 | 1199 | 067 | 455 |
| 2. III. | 17,1 | 745,0 | 1189 | 061 | 454 |
| | | | | Mittel | 4,192462 |
| | | | | | ± 78 |

Gewichtsänderung von *B*: −0,126 mg.

Die Lösung aus Gefäss *B* zeigte sehr deutlich, die aus Gefäss *A* nur ganz schwach saure Reaction; in beiden war das Kupfersulfat nur zum Teil gelöst, die Lösung gesättigt.

### Versuche IIc.

Auflösung von Kupfersulfat in verdünnter Schwefelsäure.

| | Gefäss *A* | Gefäss *B* | |
|---|---|---|---|
| Füllung: $CuSO_4, 5H_2O$ | 50,6 g | 50,0 g | 1. Seite |
| „ $H_2SO_4$ | 7,3 | 8,7 | } 2. Seite |
| „ $H_2O$ | 150,0 | 150,0 | } 2. Seite |
| Gesamtgewicht | 298,7 | 299,7 | |

*A* + 0,989 g = *B*.

| | | |
|---|---|---|
| Volumen vor der Auflösung | 263,785 $cm^3$ | 267,587 $cm^3$ |
| „ nach „ „ | 263,787 „ | 267,595 „ |

Vor der Auflösung. $\delta V = 3{,}802\ cm^3$.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 8. V. 00 | 17,8° | 739,5 | 0,001175 | 0,989490 | 0,993957 |
| 9. V. | 18,4 | 739,4 | 1172 | 563 | 4019 |
| 10. V. | 16,7 | 744,5 | 1189 | 481 | 4001 |
| 11. V. | 15,0 | 751,5 | 1207 | 389 | 3978 |
| 14. V. | 13,5 | 749,7 | 1212 | 385 | 3993 |
| | | | | Mittel | 0,993990 |
| | | | | | ± 105 |

Nach der Auflösung in *A*. $\delta V = 3{,}800\ cm^3$.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 16. V. 00 | 11,3° | 745,7 | 0,001214 | 0,989439 | 0,994052 |
| 17. V. | 11,7 | 748,2 | 1216 | 443 | 064 |
| 18. V. | 12,2 | 745,0 | 1209 | 500 | 094 |
| 21. V. | 12,4 | 753,2 | 1221 | 438 | 078 |
| 22. V. | 14,7 | 754,9 | 1213 | 459 | 068 |
| 23. V. | 15,7 | 749,7 | 1201 | 482 | 046 |
| 25. V. | 17,3 | 746,8 | 1190 | 564 | 086 |
| 28. V. | 17,8 | 756,4 | 1203 | 507 | 078 |
| | | | | Mittel | 0,994071 |
| | | | | | ± 58 |

Gewichtsänderung von *A*: −0,081 mg.

Nach der Auflösung in *B*. $\delta V = 8,808$ cm³.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 29. V. 00 | 18,8° | 752,6 | 0,001195 | 0,989454 | 0,994005 |
| 30. V. | 18,6 | 750,6 | 1189 | 475 | 4003 |
| 1. VI. | 18,8 | 751,0 | 1189 | 478 | 4001 |
| 5. VI. | 21,1 | 748,8 | 1176 | 499 | 3978 |
| 6. VI. | 21,9 | 745,2 | 1166 | 568 | 4008 |
| | | | | Mittel | 0,993999 |
| | | | | | ± 50 |

Gewichtsänderung von *B*: −0,072 mg.

In beiden Fällen reichte die vorhandene Wassermenge nicht zur Auflösung des sämtlichen Kupfersulfats; es fand also Lösung bis zur Sättigung statt. Wiederholtes Schütteln änderte das Gewicht nicht merklich. Durch den Zusatz von $H_2SO_4$ ist die Löslichkeit verringert.

## Versuche III und IV.

Wirkung von Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd auf gelöstes Kupfersulfat.

Erste Versuchsreihe.

| | | Gefäss *A* | | Gefäss *B* | |
|---|---|---|---|---|---|
| Füllung | $CuSO_4, 5H_2O$ | 38,0 g | | 38,0 g | 1. Seite |
| „ | $H_2O$ | 110,0 | | 110,0 | 1. Seite |
| „ | $H_2SO_4$ | 2,37 | KOH | 2,25 | 2. Seite |
| „ | $H_2O$ | 10,0 | $H_2O$ | 10,0 | 2. Seite |
| | Gesamtgewicht | 249,5 | | 245,1 | |

$A = B + 3,999$ g.

| | | |
|---|---|---|
| Volumen vor der Reaction | 216,644 cm³ | 216,371 cm³ |
| „ nach „ „ | 216,638 „ | 217,375 „ |

Vor der Vermischung. $\delta V = 0,737$ cm³.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 2. IV. 00 | 16,8° | 748,2 | 0,001195 | 3,998634 | 3,997753 |
| 3. IV. | 16,2 | 750,7 | 1202 | 607 | 721 |
| 4. IV. | 16,5 | 750,2 | 1200 | 602 | 718 |
| | | | | Mittel | 3,997731 |
| | | | | | ± 112 |

Nach Ueberführung von ¹/₃ der verdünnten $H_2SO_4$ zur $CuSO_4$-Lösung in *A*. $\delta V = 0,734$ cm³.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 5. IV. 00 | 16,8° | 746,6 | 0,001192 | 3,998605 | 3,997730 |

Nach völliger Vermischung in *A*. $\delta V = 0{,}731$ cm³.

| Datum | $t$ | $b$ | $d$ | $m$ g | $m'$ g |
|---|---|---|---|---|---|
| 6. IV. 00 | 17,3° | 748,8 | 0,001194 | 3,998618 | 3,997745 |

Gewichtsänderung von *A*: −0,001 mg, bez. +0,014 mg.

Mittelwert von $m'$ vor der Reaction in *B*: 3,997783 g.

Nach Ueberführung von ½ des KOH zur $CuSO_4$-Lösung in *B*.
$\delta V = 0{,}784$ cm³.

| Datum | $t$ | $b$ | $d$ | $m$ g | $m'$ g |
|---|---|---|---|---|---|
| 7. IV. 00 | 17,2° | 746,8 | 0,001190 | 3,998644 | 3,997770 |

Nach vollständiger Reaction in *B*. $\delta V = 0{,}737$ cm³.

| Datum | $t$ | $b$ | $d$ | $m$ g | $m'$ g |
|---|---|---|---|---|---|
| 10. IV. 00 | 17,2° | 745,1 | 0,001187 | 3,998716 | 3,997841 |
| 11. IV. | 16,3 | 749,0 | 1198 | 726 | 843 |
| 12. IV. | 17,1 | 745,8 | 1188 | 701 | 826 |
| 14. IV. | 16,8 | 746,4 | 1191 | 675 | 798 |
| 17. IV. | 16,2 | 747,1 | 1194 | 699 | 819 |
| | | | | Mittel | 3,997825 |
| | | | | | ± 82 |

Gewichtsänderung von *B*: − 0,037 mg, bez. − 0,092 mg.

Zweite Versuchsreihe.

| | | Gefäss *A* | Gefäss *B* | |
|---|---|---|---|---|
| Füllung: | $CuSO_4$, $5\,H_2O$ | 34,4 g | 35,0 g | 1. Seite |
| „ | $H_2O$ | 99,5 | 101,0 | 1. Seite |
| „ | KOH | 13,4 | 16,1 | 2. Seite |
| „ | $H_2O$ | 15,0 | 20,5 | 2. Seite |
| | Gesamtgewicht | 261,5 | 261,4 | |

$A = B + 0{,}114$ g.

Volumen vor der Reaction 236,402 cm³ 234,928 cm³.

Vor der Reaction. $\delta V = 1{,}474$ cm³.

| Datum | $t$ | $b$ | $d$ | $m$ g | $m'$ g |
|---|---|---|---|---|---|
| 25. IV. 00 | 15,8° | 742,5 | 0,001190 | 0,113689 | 0,115443 |
| 26. IV. | 14,7 | 747,7 | 1203 | 665 | 439 |
| 27. IV. | 14,5 | 748,8 | 1205 | 647 | 425 |
| 27. IV. | 14,7 | 747,2 | 1202 | 682 | 454 |
| | | | | Mittel | 0,115440 |
| | | | | | ± 60 |

Nach der Reaction in *A*.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 28. IV. 00 | 13,7° | 750,1 | 0,001213 | 0,113611 | 0,115398 |
| 1. V. | 14,4 | 749,5 | 1207 | 623 | 402 |
| 2. V. | 14,5 | 754,0 | 1214 | 598 | 386 |
| | | | | Mittel | 0,115395 |

Gewichtsänderung von *A*: – 0,045 mg. ± 48

Nach teilweiser Reaction in *B*.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 3. V. 00 | 15,0° | 750,6 | 0,001205 | 0,113659 | 0,115437 |
| 4. V. | 15,8 | 749,4 | 1202 | 646 | 417 |
| | | | | Mittel | 0,115427 |

Gewichtsänderung von *B*: – 0,032 mg. ± 95

In *B* wurde etwa $^1/_4$ der Kaliumhydroxydlösung zur Kupfersulfatlösung übergeführt; dieselbe enthielt aber erheblich weniger, als den vierten Teil des Kaliumhydroxydes, da auf die ziemlich concentrirte Lösung einige Cubikcentimeter Wasser aufgegossen waren, und die Concentrationsunterschiede, wie die optische Inhomogenität erkennen liess, sich noch lange nicht ausgeglichen hatten. Beim Ueberführen wurde aber die obere verdünnte Lösung abgegossen. Leider sprang das Gefäss *B* aus nicht erkennbarer Ursache, ehe die Versuchsreihe beendigt war. Aus diesem Grunde konnte auch der Volumenunterschied nach der Reaction nicht bestimmt werden. Ich habe angenommen, dass eine merkliche Aenderung derselben nicht stattgefunden habe.

Dritte Versuchsreihe.

| | | Gefäss *A* | Gefäss *B* | |
|---|---|---|---|---|
| Füllung: | $CuSO_4$, $5H_2O$ | 33,3 g | 33,3 g | 1. Seite |
| „ | $H_2O$ | 92,2 | 88,2 | |
| „ | KOH | 10,0 | 10,0 | 2. Seite |
| „ | $H_2O$ | 40,0 | 40,0 | |
| | Gesamtgewicht | 279,6 | 279,5 | |

$A = B + 0{,}114$ g.

| | Gefäss *A* | Gefäss *B* |
|---|---|---|
| Volumen vor der Reaction | 270,346 cm³ | 269,121 cm³ |
| „ nach „ „ | 270,344 „ | 269,115 „ |

Vor der Reaction. $\delta V = 1,225 \text{ cm}^3$.

| Datum | $t$ | $b$ | $d$ | $m$ g | $m'$ g |
|---|---|---|---|---|---|
| 25. VI. 00 | 20,3° | 746,5 | 0,001176 | 0,113864 | 0,115305 |
| 26. VI. | 20,6 | 741,6 | 1167 | 894 | 324 |
| 27. VI. | 20,3 | 743,7 | 1173 | 869 | 306 |
| | | | | Mittel | 0,115312 |
| | | | | | ± 62 |

Nach der Reaction in *A*. $\delta V = 1,223 \text{ cm}^3$.

| Datum | $t$ | $b$ | $d$ | $m$ g | $m'$ g |
|---|---|---|---|---|---|
| 28. VI. 00 | 20,0° | 748,5 | 0,001180 | 0,113798 | 0,115244 |
| 29. VI. | 20,2 | 750,2 | 1183 | 794 | 244 |
| | | | | Mittel | 0,115244 |
| | | | | | ± 0 |

Gewichtsänderung von *A*: − 0,068 mg.

Nach Reaction in *B* zur Hälfte. $\delta V = 1,226 \text{ cm}^3$.

| Datum | $t$ | $b$ | $d$ | $m$ g | $m'$ g |
|---|---|---|---|---|---|
| 30. VI. 00 | 20,6° | 749,5 | 0,001179 | 0,113844 | 0,115289 |
| 2. VII. | 21,2 | 747,9 | 1172 | 881 | 318 |
| 3. VII. | 21,9 | 746,7 | 1168 | 871 | 303 |
| | | | | Mittel | 0,115303 |
| | | | | | ± 84 |

Nach vollständiger Reaction in *B*. $\delta V = 1.229 \text{ cm}^3$.

| Datum | $t$ | $b$ | $d$ | $m$ g | $m'$ g |
|---|---|---|---|---|---|
| 4. VII. 00 | 22,7° | 746,1 | 0,001162 | 0,113899 | 0,115327 |
| 5. VII. | 21,6 | 752,6 | 1179 | 871 | 320 |
| 6. VII. | 21,1 | 750,8 | 1177 | 879 | 326 |
| | | | | Mittel | 0,115324 |
| | | | | | ± 22 |

Gewichtsänderung in *B*: − 0,059 mg, bez. − 0,080 mg.

Bei der Einführung des Kaliumhydroxyds in die Kupfersulfatlösung bildete sich überwiegend ein bläulicher Niederschlag von Kuprihydroxyd, der indessen bei immer vorhandenem Ueberschuss von Kupfersulfat stellenweise eine mit der Zeit zunehmende grünliche Färbung annahm, die auf Bildung von Kuproverbindungen hindeutend; kräftiges Durchschütteln der Reactionsgefässe beschleunigte diesen Uebergang. Die Gewichtsänderung trat aber stets mit der ersten Reaction ein; das Durchschütteln bewirkte keine merkliche Aenderung mehr.

**Versuche V.**

**Neutralisation von Essigsäure und Ammoniak.**

| | | Gefäss *A* | Gefäss *B* | |
|---|---|---|---|---|
| Füllung: | $C_2H_4O_2$ | 49,7 g | 50,4 g | 1. Seite |
| „ | $H_2O$ | 87,5 | 88,5 | |
| „ | $NH_3$ | 15,8 | 15,6 | 2. Seite |
| „ | $H_2O$ | 123,7 | 125,9 | |
| Gesamtgewicht | | 398,5 | 398,4 | |

$$A = B + 0{,}135 \text{ g.}$$

Um eine vorzeitige Reaction durch den Dampfraum zu verhindern, war die Essigsäure nach dem Vorgange von Landolt mit einer dünnen Schicht Vaselinöl bedeckt.

| | | |
|---|---|---|
| Volumen vor der Reaction | 370,711 cm³ | 368,934 cm³ |
| „ nach „ „ | 370,709 „ | 368,921 „ |

Vor der Reaction. $\delta V = 1{,}777$ cm³.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 27. VI. 00 | 20,6° | 743,7 | 0,001172 | 0,134701 | 0,136782 |
| 28. VI. | 20,4 | 748,8 | 1179 | 689 | 784 |
| | | | | Mittel | 0,136783 |
| | | | | | ± 10 |

Nach der Reaction in *A*. $\delta V = 1{,}775$ cm³.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 29. VI. 00 | 20,5° | 751,3 | 0,001182 | 0,134644 | 0,136742 |
| 2. VII. | 21,6 | 747,9 | 1172 | 677 | 757 |
| | | | | Mittel | 0,136749 |
| | | | | | ± 75 |

Gewichtsänderung von *A*: — 0,034 mg.

Nach der Reaction in *B*. $\delta V = 1{,}788$ cm³.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 3. VII. 00 | 22,1° | 746,5 | 0,001167 | 0,134681 | 0,136768 |
| 4. VII. | 23,0 | 746,4 | 1162 | 705 | 783 |
| 6. VII. | 21,5 | 749,5 | 1175 | 672 | 783 |
| | | | | Mittel | 0,136775 |
| | | | | | ± 43 |

Gewichtsänderung von *B*: — 0,026 mg.

Die Gewichtsänderungen sind hier nur um wenig grösser als die möglichen Beobachtungsfehler und können nicht als völlig sicher festgestellt gelten.

**Versuche VI.**

**Baryumchlorid und Schwefelsäure.**

| | | Gefäss *A* | Gefäss *B* | |
|---|---|---|---|---|
| Füllung: | $BaCl_2$ | 20,0 g | 30,0 g | 1. Seite |
| „ | $H_2O$ | 100,0 | 90,0 | |
| „ | $H_2SO_4$ | 9,7 | 14,0 | 2. Seite |
| „ | $H_2O$ | 40,3 | 36,0 | |
| Gesamtgewicht | | 277,8 | 278,2 | |

$A + 0{,}403\ g = B.$

| | Gefäss *A* | Gefäss *B* |
|---|---|---|
| Volumen vor der Reaction | 263,205 cm³ | 260,922 cm³ |
| „ nach „ „ | 263,215 | — |

Vor der Reaction. $\delta V = 2{,}283$ cm³.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 19. VI. 00 | 20,2° | 750,1 | 0,001182 | 0,403301 | 0,400602 |
| 20. VI. | 20,3 | 749,0 | 1180 | 281 | 587 |
| 21. VI. | 20,4 | 747,6 | 1176 | 303 | 618 |
| | | | | Mittel | 0,400602 |
| | | | | | ± 9 |

Nach der Reaction in *A*. $\delta V = 2{,}293$ cm³.

| Datum | *t* | *b* | *d* | *m* g | *m'* g |
|---|---|---|---|---|---|
| 22. VI. 00 | 20,6° | 748,3 | 0,001179 | 0,403307 | 0,400617 |
| 23. VI. | 20,8 | 749,8 | 1179 | 310 | 620 |
| | | | | Mittel | 0,400618 |
| | | | | | ± 15 |

Gewichtsänderung von *A*: − 0,016 mg.

Auch diese Versuchsreihe wurde durch Springen von Gefäss *B* abgebrochen.

### 6. Zusammenstellung der Ergebnisse und Schluss.

Die folgende Zusammenstellung (Tab. 2) enthält neben der Bezeichnung der Versuchsgruppe und einer kurzen Angabe der Umsetzung (1. Columne) eine laufende Versuchsnummer (2. Columne), das Gesamtgewicht der beteiligten Substanzen einschliesslich des Lösungswassers *M* (ohne Glas), die Zahl der an der Umsetzung beteiligten Grammmolecüle *n* (für die in relativ geringerer Menge vertretene Substanz) und die Gewichtsänderung $\delta m$.

Tabelle 2.

| | | $M$ g | $n$ | $\delta m$ mg |
|---|---|---|---|---|
| Ia. Fe + $CuSO_4$ (neutral) | 1 | 178 | 0,250 | − 0,026 |
| | 2 | 178 | 0,250 | + 0,019 |
| Ib. Fe + $CuSO_4$ (basisch) | 3 | 225 | 0,268 | − 0,217 |
| | 4 | 200 | 0,268 | − 0,161 |
| | 5 | 220 | < 0,327 | − 0,176 |
| Ic. Fe + $CuSO_4$ (sauer) | 6 | 199 | 0,268 | − 0,097 |
| | 7 | 214 | 0,327 | − 0,158 |
| IIa. $CuSO_4$ (neutral) + $H_2O$ | 8 | 212 | 0,240 | − 0,029 |
| IIb. $CuSO_4$ (sauer) + $H_2O$ | 9 | 209 | 0,240 | − 0,126 |
| IIc. $CuSO_4$ + $H_2SO_4$ aq | 10 | 208 | < 0,200 | − 0,081 |
| | 11 | 204 | < 0,200 | − 0,072 |
| III. $CuSO_4$ aq + $H_2SO_4$ | 12a | 160 | (0,008) | − 0,001 |
| | 12b | — | (0,024) | + 0,014 |
| IV. $CuSO_4$ + $(KOH)_2$ | 13a | 160 | 0,012 | − 0,037 |
| | 13b | — | 0,023 | − 0,092 |
| | 14 | 162 | 0,120 | − 0,045 |
| | 15 | 173 | < 0,04 | − 0,032 |
| | 16 | 175 | 0,089 | − 0,068 |
| | 17a | 171 | 0,045 | − 0,059 |
| | 17b | — | 0,089 | − 0,080 |
| V. $C_2H_4O_2$ + $NH_3$ | 18 | 276 | 0,83 | − 0,034 |
| | 19 | 280 | 0,84 | − 0,026 |
| VI. $BaCl_2$ + $H_2SO_4$ | 20 | 170 | 0,096 | − 0,016 |

Als sicher festgestellt kann man also die Gewichtsänderung betrachten: bei der Wirkung von Eisen auf Kupfersulfat in saurer oder basischer Lösung (Ib und Ic), bei der Auflösung von saurem Kupfersulfat (IIb und IIc) und bei der Wirkung von Kaliumhydroxyd auf Kupfersulfat (IV). In allen anderen

Fällen übersteigen die beobachteten Gewichtsänderungen nicht oder kaum die möglichen Versuchsfehler.

Ob die Gewichtsänderungen den Reactionsmengen proportional sind, lässt sich nach den vorliegenden Versuchen noch nicht entscheiden. Die einzige ausgedehntere Versuchsgruppe IV spricht eher dagegen als dafür, doch ist die Genauigkeit der Versuche nicht gross genug, um Sicheres auszusagen.

Ueberblickt man die Gesamtheit der bisher *sicher* festgestellten Gewichtsänderungen bei chemischer oder physikalischer Umsetzung, so sieht man, dass sie fast durchweg in Gewichtsabnahme bestehen. Die einzige Ausnahme bildet *eine* Beobachtung von Landolt mit der Reaction zwischen Jod und Natriumsulfit, bei der eine Gewichtszunahme von 0,10 mg auftrat. Dieser einen Beobachtung stehen aber drei andere Beobachtungen mit derselben Reaction gegenüber, von denen zwei eine Gewichtsabnahme ergaben, und die dritte keine merkliche Gewichtsänderung. Man darf daher jene einzige Beobachtung wohl nicht als einen sicheren Beweis für eine Gewichtszunahme ansehen, vielmehr ist es wahrscheinlicher, dass sie irgend einer Zufälligkeit, wie sie bei den schwierigen Versuchen hier und da wohl vorkommen, zuzuschreiben ist. Hr. Landolt hatte die Freundlichkeit mir mitzuteilen, dass er die fragliche Reaction einer erneuten Prüfung unterziehen will.

Die Gewichtsänderung stellt eine Aenderung der Gravitationsenergie, also der freien äusseren Energie des Systems dar. Eine Vermehrung derselben auf Kosten der freien inneren Energie des Systems wäre zwar möglich; viel wahrscheinlicher ist es aber, dass bei den „von selbst“ verlaufenden Vorgängen, bei denen bei constanter Temperatur und constantem Volumen die gesamte freie Energie nur abnehmen kann, auch die freie äussere Energie, ebenso wie die freie innere, falls sie überhaupt geändert wird, eine Abnahme erfährt. Es würde das bedeuten, dass bei verschwindender äusserer Arbeit die abgegebene Wärmemenge nicht gleich der Aenderung der inneren Energie, sondern grösser ist, und zwar um einen angebbaren und vielleicht mit feinen calorimetrischen Hülfsmitteln auch messbaren Betrag.

Die Gewichtsabnahme bei der Einwirkung von 15 g Fe

auf basisches $CuSO_4$ beträgt nach obigem im Mittel etwa 0,18 mg, entsprechend einer Abnahme der potentiellen Gravitationsenergie um

$$1{,}8 . 10^{-4} . 981 . 6{,}36 . 10^8 \text{ erg} = 1{,}12 . 10^8 \text{ erg} = 2{,}7 \text{ g-Cal.}$$

Die Wärmetönung der Reaction ist nach J. Thomsen

$$\frac{15}{56}\, 3{,}72 . 10^4 = 9{,}96 . 10^3 \text{ g/Cal.}$$

Sie wäre also für die neutrale Lösung um etwa $^3/_{10000}$ kleiner als für die basische.

Die Gewichtsänderungen sind mit den verschiedensten und entgegengesetzten Aenderungen der physikalischen Eigenschaften des Reactionssystems verbunden.

Sie treten auf sowohl bei Vermehrung, wie bei Verminderung der elektrolytischen Dissociation und den damit verbundenen Aenderungen der materiellen und optischen Dichte (Versuche IIb und IIc einerseits, Ib und Ic andererseits), bei Vermehrung und Verminderung der magnetischen Permeabilität (1. Versuch von Landolt und Versuche Ib und Ic), bei Auflösen und Ausfällen fester Substanzen (Versuche IIb und IIc einerseits, IV andererseits) und bleiben bei nahe gleichen Aenderungen der genannten Eigenschaften auch wieder aus, wenn die Versuchsbedingungen nur um ein Geringes abgeändert werden (Versuche Ia und IIa verglichen mit Ib und Ic, und IIb und IIc).

Eine Beziehung zwischen den Gewichtsänderungen und den genannten physikalischen Eigenschaften ist also nicht erkennbar und auch wohl nicht vorhanden.

Das einzige Gemeinsame, was die sämtlichen Versuche, bei denen merkliche Gewichtsänderungen bisher festgestellt wurden, haben, ist die Anwesenheit von Wasserstoff- oder Hydroxyl-Ionen in merklicher Menge, in grösserer, als im Wasser.

Es gilt das ebenso von den ersten Landolt'schen Reactionen, bei denen Schwefelsäure zugesetzt war, auch von der dritten, bei der Jodwasserstoffsäure entsteht, wie von den Reactionen, bei denen ich Gewichtsänderungen fand. Aber sie

treten keineswegs immer bei Anwesenheit der genannten Ion
auf, wie Reaction VI zeigt.

Es liegen also für eine systematische Fortsetzung d
Versuche nur sehr schwache Fingerzeige vor, und es wird no
einer grossen Anhäufung des sehr zeitraubenden Beobachtun
materiales bedürfen, ehe eine Lösung der hier aufgegeben
Rätsel gelingen wird.

Breslau, Physikal. Institut, März 1901.

(Eingegangen 22. März 1901.)

## 8. *Untersuchungen über die elektrische Entladung in verdünnten Gasen; von W. Wien.*

(Zweite Abhandlung.)

Seit dem Erscheinen meiner ersten Abhandlung über die elektrische Entladung ist die Annahme, dass bei der Entladung positive und negative Teilchen mit verschiedenen Geschwindigkeiten in entgegengesetzter Richtung getrieben werden, durch eine grosse Zahl der verschiedensten Untersuchungen befestigt. Diese Versuche haben sich vorzugsweise auf das Studium der negativen Kathodenstrahlen erstreckt, während das Verhalten der positiven sogenannten Canalstrahlen weniger erforscht wurde. Obwohl auch über diese eine Anzahl von Arbeiten erschienen sind, die wichtige Resultate gegeben haben, ist doch das Verhältnis von Masse zu Ladung und die Geschwindigkeit immer nur unter Zugrundelegung meiner ersten, für die magnetische Ablenkungen gefundenen, Beobachtungen berechnet worden, da eine Wiederholung dieser Messungen meines Wissens nicht stattgefunden hat.

Auf dieser Grundlage haben die Herren Riecke[1]) und P. Evers[2]) die Hypothese gegründet, dass die Canalstrahlen aus positiven Metallionen der Kathode bestehen, während Hr. Bose[3]) es für wahrscheinlicher hält, dass es die von der Anode stammenden Aluminiumionen sind. Ich muss gestehen, dass mir beide Hypothesen nicht wahrscheinlich erschienen sind. Die Canalstrahlen gehen auf die Kathode zu und werden von ihr, wenn sie durchlöchert ist, durchgelassen, sie können also nicht gut von ihr fortgeschleudert werden. Von der Anode stammende Teilchen könnten sie nur dann sein, wenn sie der ganzen Strombahn entlang transportirt würden, was ein analoges Verhalten der negativen Teilchen bedingen würde. Dies trifft bekanntlich nicht zu.

---

1) E. Riecke, Gött. Nachr. 14. Mai 1898.

2) P. Evers, Wied. Ann. **69**. p. 167. 1899.

3) J. Ch. Bose, Zeitschr. f. physik. Chem. **34**. p. 718. 1900.

Es schien mir deshalb von grösster Wichtigkeit, die Frage nach der Natur der Canalstrahlen wieder aufzunehmen, zumal ich meine früheren Versuche als keineswegs abschliessend betrachten konnte.

Vor allem schien es mir hierbei wichtig zu sein, auch die Möglichkeit ins Auge zu fassen, dass die Canalstrahlen aus dem Gasinhalt der Röhre stammen und sich mit der chemischen Natur dieses verändern könnten.

Um die magnetische Ablenkung der Canalstrahlen zu beobachten, habe ich meine frühere Anordnung wieder benutzt, sie jedoch etwas modificirt, um allen Kitt und alle Fettschliffe zu vermeiden.

Eine Eisenplatte von 3 cm Dicke und 15 cm Durchmesser erhielt eine Durchbohrung von 3,5 cm Durchmesser, durch welche die Entladungsröhre geschoben werden konnte. Die eisernen Schutzcylinder meiner früheren Anordnung hatten diesmal 5 cm Dicke und zusammen 40 cm Länge.

Die Entladungsröhre enthielt einen eisernen Cylinder von 3,5 cm Länge mit einer Durchbohrung von 2 mm, der genau in die Röhre passte und mit einem eingeschmolzenen Platindraht metallisch verbunden war. Die Röhre wurde so durch die Eisenplatte geschoben, dass der innere Eisencylinder die Fortsetzung der äusseren Platte bildete und von dieser nur durch das Glas der Röhre getrennt war. Der Eisencylinder teilte die Entladungsröhre in zwei Teile, von denen der eine von den Schutzcylindern umgeben war und sich dann weiter durch eine 1 cm weite Röhre zu den Reinigungsröhren und der Pumpe fortsetzte. Der andere Teil war nur 6 cm lang und enthielt seitliche Aluminiumstreifen wie bei meiner früheren Anordnung zur Beobachtung der elektrostatischen Ablenkung.

Der Eisencylinder im Innern der Röhre war die Kathode. Als Anode konnte eine kleine Aluminiumscheibe dienen, die noch innerhalb der eisernen Schutzcylinder eingeschmolzen war, oder in mehreren Metern Entfernung in der engen Röhre eingeschmolzene Aluminiumstifte.

Der magnetische Schutz dieser Anordnung war ein sehr weitgehender. Wenn das aus der Eisenplatte ragende Ende zwischen die Pole eines Ruhmkorff'schen Elektromagneten gebracht und ein mittleres Feld von 2000 C.G.S. hergestellt

urde, so wurden die Kathodenstrahlen im Innern des Eisen-
ylinders kaum merklich abgelenkt. Ebensowenig veränderte
ch die Entladungsspannung bei Erregung des Magnetfeldes.

Wenn dagegen durch die Eisenplatte eine Entladungsröhre
schoben wurde, die keinen Eisencylinder enthielt, so drangen
ne erhebliche Anzahl von Kraftlinien durch die Oeffnung.
s zeigte sich dies an einer erheblichen Ablenkung der Ka-
odenstrahlen, wie auch daran, dass die Entladungsspannung
hr erheblich bei Erregung des Magnetfeldes anwuchs.

Wenn die Entladung ohne die Schutzcylinder eingeleitet
nd in das Feld eines kräftigen Hufeisenmagneten gebracht
urde, das die Kathodenstrahlen erheblich ablenkte, so blieb
eser Vorgang ohne merklichen Einfluss auf die an der an-
ren Seite des inneren Eisencylinders heraustretenden Canal-
rahlen; wenn also die Schutzcylinder herumgelegt wurden,
konnte das geringe im Innern übrigbleibende magnetische
ld bei Erregung des Elektromagneten die Canalstrahlen
cht beeinflussen. Diese wurden vielmehr nur direct ab-
lenkt und zwar in derselben Weise, wie ich es früher be-
achtet hatte.

Um reine Gase in die Röhre leiten zu können, wurde
e Einrichtung getroffen, die der von Hrn. Wüllner in
nen bekannten Untersuchungen über die Gasspectra an-
wandten nachgebildet war. Da ich mich zunächst darauf
schränkte, mit Wasserstoff, Sauerstoff und Luft zu arbeiten,
rden in eine U-Röhre Platinelektroden eingeschmolzen, um
ktrolytisch Sauerstoff und Wasserstoff aus angesäuertem
asser entwickeln zu können.

An diese Röhre war eine mit Aetzkali gefüllte Röhre
geschmolzen, dann eine mit Chlorcalcium gefüllte und schliess-
h eine, die mit wasserfreier Phosphorsäure gefüllt war. Dann
gte ein doppelter Barometerabschluss (vgl. Fig. 1). Das
ecksilber der Röhre *a* kann durch Heben und Senken des
fässes *A* in seinem Stand beliebig verändert werden und
entwickelten Gase kann man in dem Quecksilber der
hre *a* aufsteigen lassen. Hierbei wird gewöhnlich eine be-
ichtliche Quecksilbermenge in die Höhe gerissen. Um dies
ecksilber wieder zu sammeln, folgt eine zweite U-Röhre *b*,
durch einen Schlauch mit dem Gefäss *B* in Verbindung

steht, in welchem das hinübergerissene Quecksilber sich samm
Hinter dieser Röhre verzweigt sich die Röhre einmal
Raps'schen Pumpe, dann zu einem System von vier U-Röh
Von diesen ist die erste mit Kupferspähnen gefüllt, die du
Ausglühen und Abschrecken in Alkohol von der Oxydschi
befreit sind. Die nächste ist mit Schwefel gefüllt und di

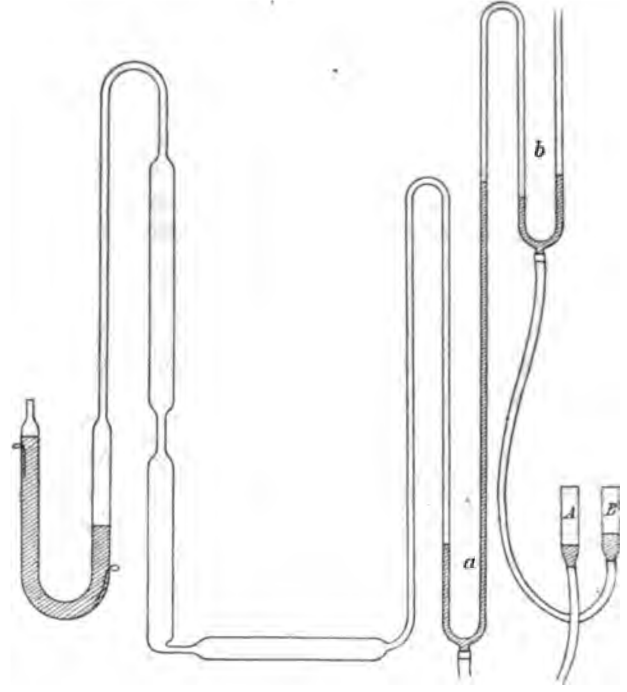



Fig. 1.

zur Absorption der Quecksilberdämpfe. Die folgenden bei
sind wieder mit blanken Kupferspähnen gefüllt. Diese Spä
haben den Zweck, die Schwefeldämpfe nach beiden Seiten
zurückzuhalten. Während die beiden unmittelbar an
Schwefelröhre sich anschliessenden Kupferspähne mit der
schwarz geworden sind, sind die in der letzten vollkom
blank geblieben, sodass die Zurückhaltung der Schwefeldän
eine vollständige war. Von hier aus führte dann die
bindung zur Entladungsröhre. Bekanntlich sind zur Bes
mung des Verhältnisses von Masse zur Ladung und der

:hwindigkeit bewegter elektrischer Teilchen zwei Messungen ı machen, von denen die elektrostatische Ablenkung, die lessung des beschleunigenden Feldes und die Erwärmung eim Auftreffen im Verhältnis zur transportirten Elektricitätsnenge dasselbe liefern, sich also gegenseitig ersetzen oder ontroliren. Als zweite unabhängige Bestimmung wird gewöhnlich die magnetische Ablenkung benutzt.

Von der Benutzung der elektrostatischen Ablenkung habe ich fast vollständig abgesehen. Diese liefert nämlich nur in sehr hohem Vacuum zuverlässige Resultate, wenn die Entladung schon an Regelmässigkeit zu wünschen übrig lässt. Bei höheren Drucken tritt ein Querstrom ein, der das Gefälle des elektrostatischen Potentiales ungleichförmig macht.

Ich habe mich daher fast ausschliesslich der beiden anleren Methoden bedient.

Die Spannung wurde mit einem Thomson'schen statischen Elektrometer von Siemens & Halske gemessen. Zur Messung der Erwärmung diente ein Bolometer, das aus einem 'latinstreifen von 5 mm Länge, 1,5 mm Breite und 0,5 $\mu$ 'icke (das nach dem Lummer-Kurlbaum'schen Verfahren bgeätzt war). Das Bolometer wurde in die Röhre so eingeführt, dass die Canalstrahlen direct auffielen und bei magetischer Ablenkung senkrecht zur Längsrichtung des Streifens bgelenkt wurden. Die dicken Zuleitungsdrähte waren eingeschmolzen. Es erwies sich als unnötig, einen zweiten symıetrischen Bolometerzweig herzustellen. Da die Luftströıungen fehlen, finden keine in Betracht kommenden Temeraturänderungen im Bolometerzweig statt. Für die übrigen Viderstände der Wheatstone'schen Brücke wurden daher nfach gewöhnliche Manganinwiderstände gewählt. Die Erärmung in absolutem Maass wurde nach der Kurlbaum'-:hen Methode[1]) durch Beobachtung der Widerstandsänderung :i verändertem Messstrom bestimmt.

Das Magnetfeld wurde mit einer Wismutspirale gemessen. ies hatte den Vorteil, dass die Ungleichförmigkeit des Feldes ıntrolirt werden konnte. Es zeigte sich, dass das magnetische eld von der Eisenplatte bis zum Ende der Röhre annähernd

1) F. Kurlbaum, Wied. Ann. 51. p. 591. 1894.

proportional der Entfernung von dieser Platte anstieg. Es schien mir zweifelhaft, ob man die gewöhnlichen Formeln für die magnetische Ablenkung unter Bildung von Mittelwerten benutzen dürfe.

Ich habe daher die Bahn eines elektrischen Teilchens in einem vom Werte Null proportional der Entfernung anwachsenden Felde berechnet. Ich teile diese Berechnung vollständig mit, weil sie für derartige Messungen den Einfluss der Ungleichförmigkeit des Feldes zu beurteilen erlaubt.

Wir bezeichnen mit $x$ die Coordinate in der Richtung, in der das Teilchen mit der Ladung $e$ in das Feld hineinfliegt. Seine Geschwindigkeit sei $v_0$. Die Stärke des Feldes sei

$$H = \mathfrak{H}\, x .$$

Wir nennen $y$ die Coordinate, die rechtwinklig zu $x$ und $H$ ist und $m$ die Masse des Teilchens. Dann haben wir die Differentialgleichungen

$$m \frac{d^2 x}{d t^2} = e \mathfrak{H}\, x \frac{d y}{d t},$$

$$m \frac{d^2 y}{d t^2} = - e \mathfrak{H}\, x \frac{d x}{d t}.$$

Hieraus folgt zunächst

$$\left(\frac{d x}{d t}\right)^2 + \left(\frac{d y}{d t}\right)^2 = v_0^2 ,$$

$$m \frac{d y}{d t} = - \frac{e \mathfrak{H}\, x^2}{2},$$

also

$$\frac{d x}{d t} = v_0 \sqrt{1 - \frac{e^2 \mathfrak{H}^2 x^4}{4 m^2 v_0^2}}$$

und

$$t = \frac{1}{v_0} \int \frac{d x}{\sqrt{1 - \frac{e^2 \mathfrak{H}^2 x^4}{4 m^2 v_0^2}}} .$$

Setzen wir

$$z = \sqrt{1 - \frac{e \mathfrak{H}\, x^2}{2 m v_0}} ,$$

so ist

$$t = - \sqrt{\frac{m}{e \mathfrak{H} v_0}} \int \frac{d z}{\sqrt{(1 - z^2)(1 - \frac{1}{2} z^2)}} ,$$

also

$$z = -\sin am\left(\sqrt{\frac{e\mathfrak{H}v_0}{m}}\cdot t\right)$$

d (mod $\varkappa = \sqrt{\tfrac{1}{2}}$).

$$x = \sqrt{\frac{2mv_0}{e\mathfrak{H}}}\cos am\left(\sqrt{\frac{e\mathfrak{H}v_0}{m}}\,t\right)$$

Weiter ist

$$y = -\frac{e\mathfrak{H}}{2m}\int x^2\,dt = -v_0\int\cos^2 am\left(\sqrt{\frac{e\mathfrak{H}v_0}{m}}\,t\right)dt + C.$$

Bezeichnen wir mit $E$ und $K$ die vollständigen elliptischen ıtegrale zweiter und erster Gattung und mit $\Theta$ die bekannte acobi'sche Function, so ist in Bezug auf den Modul $\varkappa$

$$\int(1-\varkappa^2\sin^2 am\,u)\,du = \frac{E}{K}u + \frac{1}{\Theta(u)}\frac{d\Theta}{du}.$$

Hieraus ergiebt sich, wenn wir $d\Theta/du = \Theta'$ setzen, für $^2 = \tfrac{1}{2}$

$$y = -v_0\sqrt{\frac{m}{e\mathfrak{H}v_0}}\left[\frac{2E-K}{K}\sqrt{\frac{e\mathfrak{H}v_0}{m}}\,t + \frac{2\Theta'\left(\sqrt{\frac{e\mathfrak{H}v_0}{m}}\,t\right)}{\Theta\left(\sqrt{\frac{e\mathfrak{H}v_0}{m}}\,t\right)}\right]$$

$$= v_0\frac{K-2E}{K}\,t - 2v_0\sqrt{\frac{m}{e\mathfrak{H}v_0}}\,\frac{\Theta'\left(\sqrt{\frac{e\mathfrak{H}v_0}{m}}\,t\right)}{\Theta\left(\sqrt{\frac{e\mathfrak{H}v_0}{m}}\,t\right)} + C.$$

ur Berechnung ist die Benutzung der Thetareihen am be- ıemsten.

Nennen wir die Jacobi'sche Grösse

$$e^{-\pi\frac{K'}{K}} = q,$$

› $K'$ das vollständige elliptische Integral erster Gattung in ›zug auf den Modul $\sqrt{1-\varkappa^2}$ bezeichnet, so ist

$$q = \lambda + 2\lambda^5 + 15\lambda^9 + \ldots,$$

$$\lambda = \frac{1}{2}\,\frac{1-\sqrt[4]{1-\varkappa^2}}{1+\sqrt[4]{1-\varkappa^2}}.$$

Für den Fall $\varkappa^2 = \tfrac{1}{2}$ ergiebt sich

$$e^{-\pi} = q = 0{,}043214.$$

›rner ist

$$K = 1{,}854.$$

Der Wert von $E$ berechnet sich am einfachsten aus der Formel

$$E' K + K' E - K K' = \frac{\pi}{2},$$

die für $\varkappa^2 = \frac{1}{2}$ giebt

$$E = \frac{\pi}{4 K} + \frac{K}{2} = 1{,}3506.$$

Ferner benutzen wir die Formeln

$$\cos am u = \sqrt{\frac{\varkappa'}{\varkappa}} \cdot \frac{2\sqrt[4]{q} \cos \frac{\pi}{2K} u + 2 \sqrt[4]{q^9} \cos \frac{3\pi}{2K} u + \dots}{1 - 2 q \cos \frac{\pi}{K} u + 2 q^4 \cos \frac{2\pi}{K} u},$$

$$\Theta(u) = 1 - 2 q \cos \frac{\pi u}{K} + 2 q^4 \cos \frac{2\pi}{K} u \dots$$

$$\Theta'(u) = 2 q \frac{\pi}{K} \sin \frac{\pi u}{K} - 4 q^4 \frac{\pi}{K} \sin \frac{2 \pi u}{K} \dots,$$

Beschränken wir uns auf die ersten Glieder und setzen

$$\mathfrak{A} = \sqrt{\frac{2 m v_0}{e \mathfrak{H}}}, \quad a = \sqrt{\frac{e \mathfrak{H} v_0}{m}},$$

so ist, wenn wir den Anfang der Zeit an den Ort $x = 0$ verlegen, also das Argument $a t$ um $3 K$ wachsen lassen.

$$x = \frac{\mathfrak{A}\, 2 \sqrt[4]{q} \sin \frac{\pi}{2 K} a t}{1 + 2 q \cos \frac{\pi}{K} a t} = \varkappa' \frac{\sin am a t}{\Delta am a t},$$

$$y = v_0 \frac{K - 2 E}{K} t + \frac{2 \sqrt{2}\, \mathfrak{A} \frac{q \pi}{K} \sin \frac{\pi}{K} a t}{1 + 2 q \cos \frac{\pi}{K} a t} + 3 v_0 \frac{(K - 2 E)}{a} + C.$$

Wächst das Argument $a t$ weiter auf $4 K$, so ist für

$$t' = \frac{K}{a} + t$$

$$x = \mathfrak{A} \cos am a t',$$

$$y = v_0 \frac{K - 2 E}{K} t' - \frac{2 \sqrt{2}\, \mathfrak{A}\, q \frac{\pi}{K} \sin \frac{\pi}{K} a t'}{1 - 2 q \cos \frac{\pi}{K} a t'} + 4 v_0 \frac{K - 2 E}{a} + C.$$

Wir setzen nun die Constante

$$C = - 4 v_0 \frac{K - 2 E}{a}$$

st. Dann sieht man, dass $y$, wenn $t'$ in $-t'$ übergeht, selbst $-y$ übergeht, während $x$ dieselben Werte behält.

Von dem Punkte aus, der dem Werte $t'=0$ entspricht, ıt die Curve zwei symmetrische Zweige. Es ist dies gleichıitig der Maximalwert von $x$. Hier kehrt das elektrische eilchen um.

Bei $t=0$ ist $x=0$. Hier gelangt das elektrische Teilıen in das magnetische Feld, das bei $x=0$ selbst noch ull ist.

Nach unserer Festsetzung ist $y$ hier gleich $-v_0(K-2E)/a$.

Die durch das Feld von der Zeit $t=0$ bis $t=t$ hervorebrachte Ablenkung ist

$$y = v_0 \frac{(K-2E)}{K} t + \frac{2\sqrt{2}\,\mathfrak{A}\,\frac{q\pi}{K}\sin\frac{\pi}{K}a t}{1+2q\cos\frac{\pi}{K}a t}.$$

Vergleichen wir diese Ablenkung mit der im homogenen 'elde von der constanten Stärke $H$. Hier beschreibt das 'eilchen bekanntlich eine Kreisbahn vom Radius

$$R = \frac{m v_0}{e H}.$$

Das Teilchen kehrt also um, wenn

$$x = R = \frac{m v_0}{e H}$$

eworden ist, während es in unserem Falle bei

$$x = \mathfrak{A} = \sqrt{\frac{2 m v_0}{e \mathfrak{H}}}$$

mkehrt. Nehmen wir nun an, dass

$$H = \mathfrak{H}\frac{\mathfrak{A}}{2}$$

st, also dem Mittelwert der magnetischen Kraft im inhomoenen Felde entspricht, so ist

$$R = \frac{2 m v_0}{e \mathfrak{H} \mathfrak{A}} = \frac{2 m v_0}{e \mathfrak{H}\sqrt{\frac{2 m v_0}{e \mathfrak{H}}}} = \mathfrak{A},$$

ie Umkehr erfolgt daher genau an derselben Stelle im homoenen wie im nicht homogenen Magnetfelde.

Dagegen sind die Bahnen in beiden Fällen erheblich verchieden.

Für $v_0 = 10^7$ cm / sec, $e\mathfrak{H} / m = 40\,000$, $e / m = 100$ finde ich folgende sich entsprechende Zahlen für $x$ und $y$:

| $x$ | $y$ |
|---|---|
| 5,89 | 0,135 |
| 11,67 | 1,068 |
| 16,95 | 3,513 |
| 19,53 | 6,013 |
| 20,85 | 7,760 |
| 22,36 | 13,40 |

Für $v_0 = 10^7$, $e / m = 100$, $H = 4472$ ist

$$R = 22{,}36.$$

In Fig. 2 sind die beiden Bahnen, die dem homogenen und dem inhomogenen Felde entsprechen, gezeichnet.

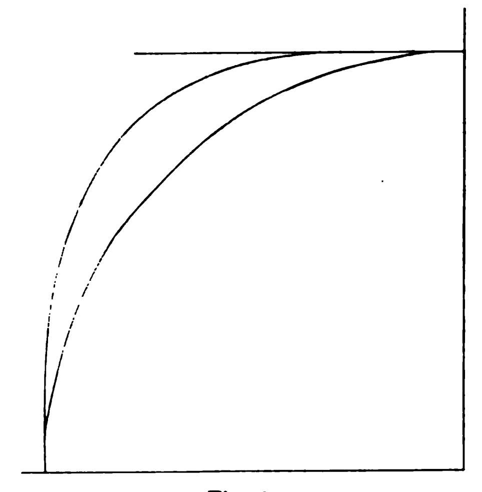


Fig. 2.

Bei kleinen Ablenkungen ist im constanten Felde die Ablenkung

$$y = \frac{1}{2}\frac{l^2}{R},$$

wenn $l$ die ohne magnetisches Feld durchlaufene Strecke bezeichnet.

Für $H = 1500$, $e / m = 100$, $v = 1 \cdot 10^7$, $l = 7{,}5$ cm ist

$$y = 0{,}42 \text{ cm}.$$

Im inconstanten Felde ist für $\mathfrak{H}\,l = 3000$, $e/m = 100$, $= 10^7$

$$y = 0{,}282 \text{ cm}.$$

Für $e/m = 10^3$, $v_0 = 2 . 10^7$, $H = 1500$, $l = 7{,}5$ ist

$$y = 2{,}3 \text{ cm},$$

n inconstanten Feld für $e/m = 10^3$, $v_0 = 2 . 10^7$, $\mathfrak{H}\,l = 3000$, $= 7{,}5$ ist

$$y = 1{,}52 \text{ cm}.$$

Man sieht hieraus, dass die Ablenkung im nicht homo-enen Felde merklich kleiner ist, als im homogenen, dessen ntensität gleich dem Mittelwert ist.

Aus der magnetischen Ablenkung in Verbindung mit der ntensität des beschleunigenden elektrischen Feldes kann man as Verhältnis $m/e$ und die Geschwindigkeit berechnen. Ist ie Spannungsdifferenz des Feldes $V$, so ist

$$\frac{m}{2} v_0^2 = e V.$$

Bei gleichförmigem Magnetfelde war die Ablenkung

$$y_m = \frac{1}{2} \frac{l^2}{R} = \frac{1}{2} \frac{l^2 e H}{m v_0}.$$

Aus beiden Gleichungen folgt

$$v_0 = \frac{4 y_m V}{l^2 H}, \quad \frac{e}{m} = \frac{1}{2} \frac{v_0^2}{V} = \frac{8 y_m^2 V}{l^4 H^2}.$$

Die Beobachtungen ergaben nun das eigentümliche Er-ebnis, dass die magnetische Ablenkung der Canalstrahlen eine urchaus ungleichmässige war. Während ein Teil auf die Strecke n 7,5 cm überhaupt nicht bemerkbar durch ein mittleres eld von 1500 abgelenkt wurde, wurde ein anderer Teil schon n einem mittleren Felde von 500 um 2 cm abgelenkt. Es ur mir nicht möglich, die ungleichmässige Ablenkung zu be-itigen. Sie war bei Anwendung einer Influenzmaschine ge-de so vorhanden, obwohl die hierbei constante Spannung i Kathodenstrahlen eine gleichmässige Ablenkung hervor-ingt.[1]) Ebensowenig war ein Unterschied bei ganz reiner asfüllung zu bemerken. Die Grösse der Ablenkung war, weit sich das bei einer so ungleichmässigen Ablenkung be-

1) W. Kaufmann, Wied. Ann. 61. p. 546. 1897.

obachten liess, unabhängig von der Natur des Gases und unabhängig davon, ob eine eiserne Kathode, oder eine ständig vergoldete eiserne benutzt wurde.

Berücksichtigen wir auch die kleinere Ablenkung im homogenen Felde, so waren doch Strahlen vorhanden, weniger als 0,1 cm abgelenkt wurden, bei einer Elektr spannung der Röhre von 9000 Volt. Für diese ist

$$\frac{e}{m} \leqq 10,1 .$$

Für die, welche von dem schwächeren Felde 2 cm gelenkt wurden, ist

$$\frac{e}{m} = 36360 .$$

Allerdings ist die Intensität der Fluorescenzwirkun verschieden abgelenkten Strahlen verschieden. Die ganz sch abgelenkten üben sehr geringe Wirkung aus und sind nur an dem Leuchten des Gases zu erkennen und auf i Wege zu verfolgen. Die am stärksten abgelenkten br die Glaswand auch nur wenig zum Leuchten. Dazwi liegen Strahlen, die die vorzüglichste Fluorescenz der wand hervorbringen, das Gas aber weniger zum Leu bringen als die wenig ablenkbaren. Diese mittleren lenk stärkere Feld um ungefähr 1 cm ab. Für sie würde

$$\frac{e}{m} = 1010$$

sein, der Grössenordnung nach in Uebereinstimmung mit m früheren Messungen. Damals beobachtete ich nur die lenkung der stärksten Fluorescenz und erwähnte die schiedene Ablenkung nur beiläufig. Ich glaubte da die verschiedene Ablenkung, die auch bei Anwendun Influenzmaschine zurückblieb, auf Rechnung der verschie Gase schieben zu sollen, die bei meiner damaligen Anor unvermeidlich ausser Luft noch vorhanden sein mussten. dem dieselbe sich aber als ganz unabhängig davon erwei reine Gase oder Gasgemische verwendet werden, muss di schiedene Ablenkung als etwas den Canalstrahlen eige liches angesehen werden.

Die angegebenen Zahlen für $e/m$ gründen sich au Voraussetzung, dass die Spannungsdifferenz zwischen

und Kathode wesentlich auch für die Beschleunigung der Canalstrahlen zur Geltung kommt. Das mag zweifelhaft sein, jedenfalls kann aber keine grössere Spannungsdifferenz als diese in Frage kommen. Die angegebenen Zahlen sind also sicher Maximalwerte.

Der eine Grenzwert giebt eine Zahl, die kleiner ist als sie bei freien Ionen der in Betracht kommenden chemischen Elemente ist. Ich glaube hieraus sowie aus der ausserordentlichen Verschiedenheit des sich ergebenden Wertes von $e/m$ darauf schliessen zu müssen, dass wir es auch bei den Canalstrahlen nicht mit den gewöhnlichen chemischen Atomen zu thun haben.

Es ist also der Zerfall der Molecüle bei der Entladung in negative und positive ein derartiger, dass von den ersteren sich sehr verschiedene Mengen abspalten, sodass positive von sehr verschiedener freier Ladung zurückbleiben. Werden diese alle von demselben Felde beschleunigt, so muss ihre Bewegungsenergie die gleiche sein. Dies ist, wie die folgende Untersuchung lehrt, nicht vollständig der Fall und es ist also das beschleunigende Feld nicht für alle dasselbe.

Wie oben erwähnt wurde, lässt sich die Bestimmung des beschleunigenden Feldes durch Messung der Wärmewirkung im Vergleich zur transportirten Elektricitätsmenge bestimmen.

Ist $A$ das mechanische Wärmeäquivalent und $E$ die beobachtete Elektricitätsmenge, die von den Canalstrahlen in der Secunde auf das Bolometer fällt, $\mathfrak{W}$ die dadurch entwickelte Wärme, so ist

$$\frac{m}{2e} v_0^2 = A \frac{\mathfrak{W}}{E} .$$

Das Bolometer wurde in die Röhre so eingeführt, dass es 3 cm von dem Eisencylinder, aus dem die Canalstrahlen herausdrangen, entfernt war. Um von magnetischen Einflüssen nicht gestört zu werden, benutzte ich ein Galvanometer nach d'Arsonval von Siemens & Halske, mit zwei leicht auswechselbaren Spulen, mit grossem und kleinem Widerstand. Der Widerstand der ersteren beträgt 479 Ohm. Sie wurde zur Bestimmung der transportirten Elektricitätsmenge benutzt. Die Empfindlichkeit ist $3{,}94 . 10^{-11}$ C.G.S. für einen Scalenteil Ausschlag. Das Bolometer konnte durch einen gut isolirten

Umschalter mit der Leitung verbunden werden, die durch das Galvanometer zur Kathode der Entladungsröhre führte, die ihrerseits mit der Erde verbunden war. Diese Vorsichtsmaassregel erwies sich als erforderlich, um von der Güte der Erdverbindungen unabhängig zu sein. Wenn Kathode und Galvanometer verschiedene Erdverbindungen erhielten, so waren diese nicht auf genau demselben Potential.

Für die bolometrische Messung wurde die Spule mit kleinem Widerstand benutzt. Da die Entladung sehr constant war, so konnten die Spulen bequem ausgewechselt werden, ohne dass die Verhältnisse sich inzwischen änderten.

Das Bolometer hatte einen Widerstand von 3,19 Ohm. Bei der gewöhnlichen Schaltung der Wheatstone'schen Brücke 5000 Ohm: 10 Ohm, und 2 Volt Spannung für den Messstrom entsprachen einer Wärmeentwickelung im Bolometer von

$$0{,}7 \,.\, 10^{-5} \frac{\text{g-Cal.}}{\text{sec}}$$

eine Widerstandsänderung von 1 Ohm im Vergleichswiderstand, der das 500 fache des Bolometerwiderstandes betrug. 1 Ohm Widerstandsänderung des Vergleichswiderstandes gab einen Ausschlag von 4,7 Sct.

Beobachtet wurde nun die Erwärmung des Bolometers, dann die auf dasselbe fallende Elektricitätsmenge, dann wieder die Erwärmung. Dann wurden die Canalstrahlen durch Erregung des magnetischen Feldes nach beiden Seiten abgelenkt und jedesmal wieder Erwärmung und Elektricitätsmenge der übrigbleibenden bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Zahlen zusammengestellt. Unter $E$ stehen die beobachteten Ausschläge für die Elektricitätsmenge, unter $\mathfrak{W}$ die bei der Erwärmung beobachteten. $E_{m_1}$, $\mathfrak{W}_{m_1}$ bedeuten die entsprechenden Beobachtungen, wenn durch ein mittleres Feld von 1500 C.G.S. die Canalstrahlen nach der einen, $E_{m_2}$, $\mathfrak{W}_{m_2}$ diejenigen, wenn sie nach der anderen Seite abgelenkt wurden. Die hinter $2A(\mathfrak{W}_a/E_a)$ stehenden Zahlen geben diese Grösse in absolutem Maasse für die drei angegebenen Beobachtungen.

| $V$ in Volt | $E$ | $E_{m_1}$ | $E_{m_2}$ | $\mathfrak{W}$ | $\mathfrak{W}_{m_1}$ | $\mathfrak{W}_{m_2}$ | $2A \dfrac{\mathfrak{W}_a}{E_a} 10^{-11}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10000 | 82 | 45 | 37 | 16 | 13 | 12 | 6,0 | 9,3 | 10.3 |
| 12000 | 136 | 86 | 93 | 33 | 30 | 26 | 7,7 | 11,0 | 8,9 |
| 11000 | 113 | 91 | 110 | 39 | 39 | 39 | 11,0 | 13,8 | 11,2 |

Da nun

$$e\,V = \frac{m}{2}\,v_0^2 = A\,\frac{\mathfrak{W}_a}{E_a}\,e$$

sein soll, so ist für

$$A\,\frac{\mathfrak{W}_a}{E_a} = 10^{11}$$

der Wert von $V = 10^{11}$ C.G.S. = 1000 Volt.

Wir sehen also aus den gewonnenen Zahlen, dass die berechneten Spannungen erheblich kleiner sind, als die beobachteten Elektrodenspannungen. Es ist das nicht weiter auffallend, da ein grosser Teil des Spannungsabfalles auf die engere Röhre bis zur Anode kommt. Die grosse Entfernung der Anode war gewählt, um die Wärmestrahlung aus der Umgebung derselben auszuschliessen. Von Interesse ist es namentlich, dass die magnetisch wenig ablenkbaren Strahlen durchweg aus einem stärkeren Felde stammen als die stärker ablenkbaren.

Durch diese Zahlen wird der Wert des Verhältnisses $e/m$, die unter Annahme der vollen Elektrodenspannung berechnet wurden, noch weiter heruntergedrückt. Der kleinste Wert betrüge dann nur noch $(e/m) = 3$.

Dass verschieden ablenkbare Teilchen scheinbar aus verschiedenen elektrischen Feldern ihre Beschleunigung erhalten haben, kann aber auch scheinbar sein. Es ist möglich, dass einzelne nach ihrer Beschleunigung noch wieder negative Teilchen aufnehmen und dadurch eine verhältnismässig zu kleine Ladung aufweisen. Daraus würde sich die Thatsache erklären, dass nach Ablenkung der stärker geladenen bei den zurückbleibenden das Verhältnis $\mathfrak{W}/E$ grösser ist.

Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass die Fluorescenzwirkung auf dem Glase bei Wasserstofffüllung, wie schon Goldstein bemerkte, am stärksten ist. Offenbar ist Wasserstoff wie für Kathodenstrahlen, so auch für Canalstrahlen am durchlässigsten. Bei Wasserstofffüllung sieht man auch am deutlichsten, wie die Fluorescenz des Glases beträchtlich im Magnetfelde abgelenkt wird, während die Ablenkung der Fluorescenz des Gases kaum wahrnehmbar ist.

Würzburg, Physik. Institut, März 1901.

(Eingegangen 2. März 1901.)

## 9. *Versuche über den Einfluss der Capillarität auf die Ausströmungsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten; von C. Christiansen.*

(Vom Verfasser übersetzt aus „Oversigt over det Kgl. danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger Nr. 1. 1901".)

---

§ 1. Das Torricelli'sche Theorem bestimmt die Ausströmungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit, wenn sie aus einer engen Oeffnung ausströmt; doch ist das Volumen der Flüssigkeit wegen der sogenannten Contractio venae immer geringer als das Gesetz es ergiebt. Ersetzt man die Oeffnung durch ein enges Rohr, so fällt die Contractio venae weg; dagegen tritt nun die innere Reibung der Flüssigkeit hinzu. Wird der Diameter des Rohres sehr klein. dann macht sich auch der Einfluss der Oberflächenspannung geltend. Hier muss man jedoch zwei verschiedene Fälle besonders beachten, nämlich ob die Flüssigkeit tropfenweise oder als Strahl ausfliesst.

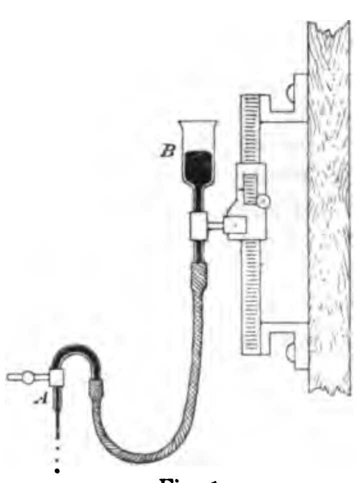


Fig. 1.

Ich habe diese Verhältnisse mit dem in nebenstehender Fig. 1 dargestellten Apparate genauer untersucht. *A* ist ein 2—3 mm weites Rohr, das zu einer feiner Spitze ausgezogen ist, *B* ist ein Behälter, 4,5 cm im Diameter, 6 cm hoch; *B* kann mittels Zahnstange und Trieb gehoben oder gesenkt werden. *A* und *B* sind mittels eines dickwandigen Kautschukrohres verbunden. Durch Heben oder Senken von *B* kann man die Ausströmungsweise beliebig ändern.

Bei dem Versuche, welcher zu den folgenden Untersuchungen den Anlass gab, strömte Quecksilber aus einem engen runden Rohre aus, dessen Radius 0,00635 cm betrug. Die Temperatur war bei diesem, wie bei den meisten der folgenden Versuche 20° C. Das in einer Minute ausgeströmte Quecksilber wurde gewogen. Zwei Versuchsreihen wurden ausgeführt, die eine mit steigenden, die andere mit abnehmenden Fallhöhen. Die einzeln gewogenen Mengen sind unter $P_1$ und $P_2$ verzeichnet, $P$ ist ihr Mittel. In der folgenden Tabelle bedeutet $h$ die Fallhöhe in Centimetern, $l$ die Länge des Strahles in Centimetern. Doch ist zu bemerken, dass nur die Höhendifferenzen genau (in $^1/_{10}$ mm) sind; die absoluten Höhen sind etwas unsicherer, weshalb sie hier nicht gebraucht werden sollen.

Tabelle I.

| $h$ | $l$ | $P_1$ | $P_2$ | $P$ | $P^2$ | $\Delta P^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | Tropfen | 6,82 | 6,75 | 6,78 | 46,0 | 8,3 |
| 11 | „ | 7,37 | 7,37 | 7,37 | 54,3 | 9,5 |
| 12 | „ | 7,98 | 8,00 | 7,99 | 63,8 | −7,4 |
| 13 | „ | 7,47 | 7,55 | 7,51 | 56,4 | 1,2 |
| 14 | 0,2 | 7,61 | 7,58 | 7,59 | 57,6 | 19,8 |
| 16 | 0,5 | 8,80 | 8,80 | 8,80 | 77,4 | 20,4 |
| 18 | 1 | 9,93 | 9,85 | 9,89 | 97,8 | 18,8 |
| 20 | 1,5 | 10,82 | 10,78 | 10,80 | 116,6 | 21,2 |
| 22 | 2 | 11,80 | 11,69 | 11,74 | 137,8 | 20,8 |
| 24 | 4 | 12,60 | 12,58 | 12,59 | 158,6 | 20,7 |
| 26 | 6 | 13,38 | 13,41 | 13,39 | 179,3 | |

Man sieht sogleich, dass $P$ zuerst, wie zu erwarten, mit wachsender Fallhöhe grösser wird; aber bald geht es umgekehrt, indem die Geschwindigkeit langsamer wächst und endlich bei etwa 13 cm Fallhöhe ein Minimum erreicht. Von da ab wächst die Geschwindigkeit erst langsam, dann wieder schneller. Es steht dies offenbar mit der Ausströmungsweise in Verbindung. Bei geringen Fallhöhen bilden sich Tropfen, die langsam anwachsen, sie erreichen eine bedeutende Grösse, wobei der von der Capillarität herrührende Druck nur klein ist; wächst nun aber die Druckhöhe, so bilden sich die Tropfen

in kürzerer Zeit, sie besitzen eine bedeutende Geschwindigkeit und reissen sich deshalb bald los; ihre mittlere Krümmung bleibt klein, ihr Gegendruck wird deshalb bedeutend grösser als früher und dieser Druck wächst schneller als die Fallhöhe, und bringt in solcher Weise eine Verminderung der Ausströmungsgeschwindigkeit hervor. Die Tabelle zeigt auch, dass das Minimum der Geschwindigkeit bei dem Uebergang vom Tropfen zum Strahle stattfindet.

Schon hierdurch tritt der Einfluss der Oberflächenspannung auf die Ansströmungsgeschwindigkeit klar hervor. Wir werden nun sehen, ob die Wahrnehmungen uns weiter darüber belehren können. Betrachten wir den Strahl als einen Cylinder mit demselben Radius wie das Ausströmungsrohr, so haben wir für den Druck, unter welchem das Quecksilber ausströmt,

$$h g \varrho - \frac{C}{r},$$

wo $g$ die Acceleration der Schwere, $\varrho$ das specifische Gewicht und $C$ die Capillaritätsconstante des Quecksilbers bedeutet. Das Gewicht des in der Minute ausströmenden Quecksilbers ist

$$P = 60 \pi r^2 \varrho \sqrt{2 g \left(h - \frac{C}{r \varrho g}\right)}.$$

Es wird somit

$$\varDelta . P^2 = (60 \pi r^2 \varrho)^2 2 q \varDelta h.$$

Die Differenzen $\varDelta . P^2$ müssen somit den Höhendifferenzen $\varDelta h$ proportional sein. Bei grösseren Werten von $h$ zeigt Tab. I, dass diese Erwartung recht genau erfüllt ist. Doch ist die Sache nicht so einfach. Setzen wir in der letzten Gleichung $\varDelta . P^2 = 20{,}3$, $g = 981$, $\varDelta h = 2$, $\varrho = 13{,}55$, so finden wir $r = 0{,}00531$, was nicht mit der Beobachtung stimmt, welche $r = 0{,}00635$ ergab. Diese Abweichung zwischen Theorie und Erfahrung erklärt sich einfach dadurch, dass wir bisher die innere Reibung vernachlässigt haben.

Man könnte glauben, dass es möglich wäre, die innere Reibung in die Formel für die Ausflussgeschwindigkeit einzuführen; doch ist es mir nicht gelungen, eine befriedigende

Uebereinstimmung mit den Beobachtungen in dieser Weise zu erzielen.

§ 2. Nachdem es sich gezeigt hatte, dass ich nicht in lieser Weise zur Messung der Oberflächenspannung gelangen connte, fiel es mir ein, dass die Aufgabe vielleicht in folgender Weise zu lösen wäre. Strömt z. B. Wasser in feinem Strahl n eine Salzlösung hinab, so sieht man bei schiefer Beobchtung leicht den Wasserstrahl in der Lösung. Der Strahl rlangt, besonders bei langsamer Strömung, leicht eine beleutende Länge, mehrere Decimeter. Dasselbe muss wohl uch stattfinden, wenn Wasser in Wasser einströmt. Lassen rir nun zuerst Wasser mit der Druckhöhe $h$ in Luft ausströmen und messen wir das Volumen $V$ des in der Minute usströmenden Wassers. Dann stellen wir unter das Ausströmungsrohr einen Behälter voll Wasser, dessen Oberfläche iben von der Spitze des Rohres berührt wird. Indem hier lie Oberflächenspannung wegfällt, ist zu erwarten, dass die Ausströmungsgeschwindigkeit vergrössert werden muss. Wir uchen die Fallhöhe $h'$, bei welcher in der Minute wieder das Volumen $V$ ausströmt, die Differenz $h - h'$ entspricht lann dem capillaren Druck der es ist unter denselben Bezeichnungen wie früher

$$(h - h')g\varrho = \frac{C}{r} \cdot$$

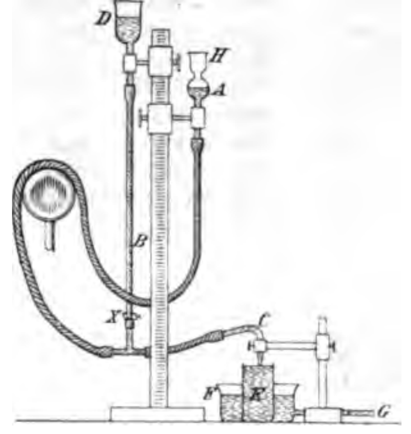


Fig. 2.

Bei einigen Versuchen ich dieser Methode machte h von dem in Fig. 2 skizrten Apparate Gebrauch. ist ein kugelförmiger Behälr, dessen Volumen 13,48 cm³ trägt. Er ist beweglich an m senkrechten Maassstabe $B$ befestigt. Der Behälter $D$ eht mittels Kautschukschlauch in Verbindung mit $B$. $C$ ist s Ausströmungsrohr, aus welchem das Wasser entweder frei sströmt oder es strömt in dem mit Wasser gefüllten Standse $E$ hinab; das überschüssige Wasser fällt in dem weiten

Gefässe $F$ hinab und geht durch das Rohr $G$ weg. Die bindungen der einzelnen Teile werden durch dickwa Kautschukschläuche vermittelt.

Durch Oeffnen des Klemmhahnes $X$ geht Wasser v über in $A$, bis es in den offenen Behälter $H$ hineind Nun wird die Zeit $T_L$ und $T_W$ gemessen, in welcher de hälter geleert wird, sowohl wenn der Strahl in Luft als er in Wasser gebildet wird. Der Radius des Ausström rohres war 0,0195 cm.

Tabelle II.

| Fallhöhe $h$ | In Luft | | | In Wasser | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $T_1$ | $T_2$ | Mittel $T_L$ | $T_1$ | $T_2$ | Mittel $T_W$ |
| cm | sec | sec | sec | sec | sec | sec |
| 70 | 38,2 | 38,0 | 38,1 | 39,0 | 38,8 | 38,9 |
| 60 | 41,6 | 41,8 | 41,7 | 42,4 | 42,4 | 42,4 |
| 50 | 46,4 | 46,4 | 46,4 | 47,4 | 47,2 | 47,3 |
| 40 | 53,0 | 53,3 | 53,1 | 54,2 | 54,0 | 54,1 |
| 30 | 64,0 | 63,8 | 63,9 | 64,0 | 63,8 | 63,9 |
| 25 | 71,8 | 72,2 | 72,0 | 71,0 | 70,6 | 70,8 |
| 20 | 83,6 | 83,0 | 83,3 | 80,6 | 81,0 | 80,8 |
| 17,5 | 92,0 | 92,0 | 92,0 | 87,8 | 87,4 | 87,6 |
| 15 | 101,8 | 102,2 | 102,0 | 96,4 | 96,0 | 96,2 |
| 12,5 | 118,8 | 118,4 | 118,6 | 108,6 | 107,8 | 108,2 |
| 10 | 139,8 | 139,8 | 139,8 | 125,0 | 124,2 | 124,6 |
| 7,5 | | | | 150,6 | 151,0 | 150,8 |
| 5 | | | | 201,0 | 199,0 | 200,0 |

Aus der letzten Columne $\Delta T = T_L - T_W$ sehen wir, die Ausströmungsgeschwindigkeit bei höheren Drucken g ist in der Luft als im Wasser, bei kleineren Drucken, 30 cm, ist es umgekehrt.

Aus den in Tab. II gegebenen Werten sind die G $V_L^2$ und $V_W^2$ berechnet, $V_L$ bedeutet hier das in der Se in der Luft ausgeströmte Volumen Wasser, $V_W$ dieselbe G wenn die Ausströmung im Wasser stattfand.

Tabelle III.

| $h$ | $V_L^2$ | $\frac{\Delta V_L^2}{\Delta h}$ | $V_v^2$ | $\frac{\Delta V_v^2}{\Delta h}$ |
|---|---|---|---|---|
| cm | cm³ | | cm³ | |
| 70 | 0,1252 | 0,00207 | 0,1201 | 0,00200 |
| 60 | 0,1045 | 201 | 0,1011 | 199 |
| 50 | 0,0844 | 200 | 0,0812 | 191 |
| 40 | 0,0644 | 199 | 0,0621 | 176 |
| 30 | 0,0445 | 188 | 0,0445 | 164 |
| 25 | 0,0351 | 178 | 0,0363 | 170 |
| 20 | 0,02619 | 190 | 0,02784 | 166 |
| 17,5 | 0,02147 | 160 | 0,02368 | 162 |
| 15 | 0,01747 | 180 | 0,01963 | 158 |
| 12,5 | 0,01296 | 189 | 0,01581 | 164 |
| 10 | 0,00929 | | 0,01171 | 149 |
| 7,5 | | | 0,00799 | 138 |
| 5 | | | 0,00454 | |

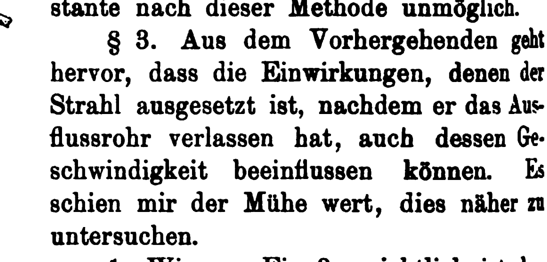
Durch Interpolation zwischen den Werten von $V_W^2$ be-
immte ich nun die Fallhöhen $h'$, die dieselbe Ausströmungs-
schwindigkeit im Wasser ergeben können, als die Fallhöhen
),50 . . . in der Luft.

Tabelle IV.

| Fallhöhe in Luft $h_1$ | Fallhöhe in Wasser $h_2$ | Differenz $h_1 - h_2$ | $V_L$ |
|---|---|---|---|
| cm | cm | cm | |
| 60 | 61,8 | −1,8 | 0,323 |
| 50 | 51,6 | −1,6 | 0,291 |
| 40 | 41,2 | −1,2 | 0,254 |
| 30 | 30 | 0 | 0,211 |
| 25 | 24,3 | 0,7 | 0,187 |
| 20 | 19,0 | 1,0 | 0,162 |
| 17,5 | 16,1 | 1,4 | 0,147 |
| 15 | 13,6 | 1,4 | 0,132 |
| 12,5 | 10,8 | 1,7 | 0,114 |
| 10 | 8,4 | 1,6 | 0,096 |

Aus dieser Tabelle geht deutlich hervor, dass die Geschwindigkeit bei kleinen Drucken grösser ist in Wasser als in Luft; doch ist der grösste beobachtete Unterschied, 1,7 cm, viel kleiner als der theoretische Wert

$$\frac{C}{r\,g} = \frac{81}{0{,}0195\,.\,981} = 4{,}2 \text{ cm}.$$

Auch hier tritt unzweifelhaft die innere Reibung zwischen dem Strahle und dem umgebenden Wasser störend ein und macht jede Messung der Capillaritätsconstante nach dieser Methode unmöglich.

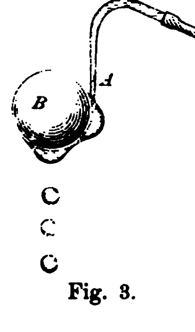
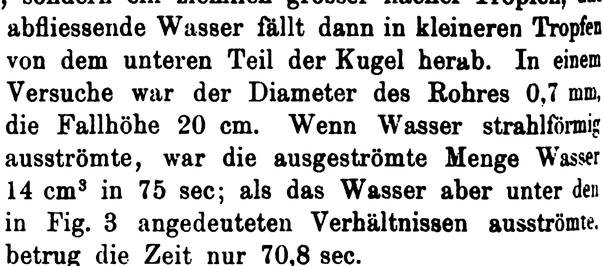
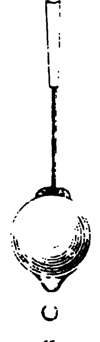


Fig. 3.

§ 3. Aus dem Vorhergehenden geht hervor, dass die Einwirkungen, denen der Strahl ausgesetzt ist, nachdem er das Ausflussrohr verlassen hat, auch dessen Geschwindigkeit beeinflussen können. Es schien mir der Mühe wert, dies näher zu untersuchen.



1. Wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, berührt die Ausströmungsspitze $A$ eine eiserne Kugel $B$ mit einem Diameter von 2 cm. Es bildet sich dann kein Strahl, sondern ein ziemlich grosser flacher Tropfen, das abfliessende Wasser fällt dann in kleineren Tropfen von dem unteren Teil der Kugel herab. In einem Versuche war der Diameter des Rohres 0,7 mm, die Fallhöhe 20 cm. Wenn Wasser strahlförmig ausströmte, war die ausgeströmte Menge Wasser 14 cm³ in 75 sec; als das Wasser aber unter den in Fig. 3 angedeuteten Verhältnissen ausströmte, betrug die Zeit nur 70,8 sec.


Fig. 4.

2. In einem anderen Versuch stiess der Strahl senkrecht gegen dieselbe Kugel (Fig. 4). Ein Behälter mit 14 cm³ Wasser wurde in 75 sec entleert, wenn der Strahl ungehindert fortging. Stiess der Strahl gegen die Kugel und war der Abstand zwischen Kugel und Spitze

1,5 0,5 0,2 0,1 cm,

dann strömte dieselbe Wassermenge aus in den Zeiten

75 73,8 72,1 84 sec.

Diese anscheinend so unregelmässigen Resultate erklären sich leicht, wenn man das Aussehen des Strahles genauer wahrnimmt. Bei der Länge von 1,5 cm war die Oberfläche des Strahles noch cylindrisch; die Kugel übte keinen Einfluss auf ihn aus. Bei 0,5 cm war die Oberfläche des Strahles mit Wellen bedeckt; die Krümmung wird deshalb vergrössert und folglich auch der capillare Druck. Bei 0,2 cm Abstand bildet sich ein grosser Tropfen zwischen Spitze und Kugel; dadurch wird die Ausströmungsgeschwindigkeit grösser. Endlich bei der sehr kurzen Länge 0,1 cm wird die Geschwindigkeit durch die Reibung im engen Raume zwischen Kugel und Spitze vermindert.

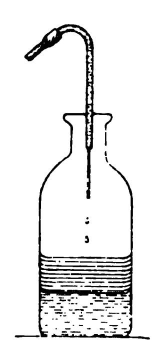
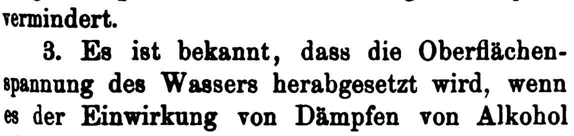


Fig. 5.



3. Es ist bekannt, dass die Oberflächenspannung des Wassers herabgesetzt wird, wenn es der Einwirkung von Dämpfen von Alkohol oder Aether ausgesetzt wird. Wie Fig. 5 zeigt, ging das Ausströmungsrohr in eine mit Wasser und Aether zur Hälfte gefüllte Flasche hinein. Der Behälter, aus welchem das Wasser ausströmte, hatte ein Volumen von 31,82 $cm^3$, der Radius des Ausströmungsrohres war 0,0195 cm.

Die folgenden Versuche wurden gemacht:

| Fallhöhe | Ausströmungszeit | Atmosphäre |
|---|---|---|
| 40 cm | 126,3 sec | Atm. Luft |
| 42 | 122,8 | „ „ |
| 40 | 123,7 | Aetherdampf |
| 20 | 198,8 | Atm. Luft |
| 22 | 186,9 | „ „ |
| 20 | 188,8 | Aetherdampf |

Wir ersehen aus den drei ersten Versuchen, dass die Ausströmungsgeschwindigkeit im Aetherdampf bei 40 cm Druck dieselbe ist als in atmosphärischer Luft bei 41,5 cm Druck; aus den drei letzten Versuchen finden wir für dieselben Grössen 20 cm und 21,7 cm. Die Aetherdämpfe vermindern deshalb den capillaren Druck im Mittel um 1,6 cm. Die Verminderung der Oberflächenspannung beträgt somit

$$\Delta C = 0{,}0195 \times 981 \times 1{,}6 = 31.$$

4. Bei den beschriebenen Versuchen war der Strahl nach unten gerichtet. Es schien mir wohl der Mühe wert zu untersuchen, ob die Ausströmungsrichtung die Geschwindigkeit beeinflussen könnte. Die folgenden Versuche, bei denen Behälter und Rohr dieselben waren wie in 3., zeigen, dass dies wenigstens nur in sehr geringem Grade der Fall ist.

Fallhöhe 50 cm. Länge des Strahles 3,3 cm.

| | |
|---|---|
| Der Strahl senkrecht nach unten . . . | 109,5 sec |
| „ „ horizontal . . . . . . . . | 109,3 „ |
| „ „ beinahe senkrecht nach oben | 109,3 „ |
| „ „ senkrecht nach oben . . . | 109,8 „ |

Fallhöhe 20 cm. Länge des Strahles 1,4 cm.

| | |
|---|---|
| Der Strahl senkrecht nach unten . . . | 198,5 sec |
| „ „ horizontal . . . . . . . . | 197,8 „ |
| „ „ beinahe senkrecht nach oben | 199,4 „ |
| „ „ senkrecht nach oben . . . | 198,5 „ |

§ 4. Ich werde nun zuerst einige vergebliche Versuche erwähnen, bei denen es meine Absicht war, die Oberflächenspannung unter verschiedenen Bedingungen zu messen.

Dass die Oberflächenspannung des Quecksilbers von der Natur der umgebenden Atmosphäre abhängt, ist wohl bekannt nach Quincke und vielen späteren Beobachtungen. Doch gelang es mir nicht, nach der in § 3, 3. angegebenen Methode eine Aenderung in der Oberflächenspannung von Quecksilber nachzuweisen durch trockene oder feuchte atmosphärische Luft oder Wasserstoff. Vielleicht nimmt dieser Einfluss zu viel Zeit in Anspruch, um eine Wirkung auf die Ausflussgeschwindigkeit hervorzubringen.

Aehnliche Versuche mit Zink- und Bleiamalgam schlugen fehl wegen der Unmöglichkeit, constante Resultate zu erhalten.

Nach Torricelli ist die Ausströmungsgeschwindigkeit unabhängig vom specifischen Gewicht der Flüssigkeit; hier tritt das zwar nicht ein wegen dem Einfluss der Reibung und der Oberflächenspannung. Es schien mir jedoch möglich zu sein, die Einwirkungen dieser beiden Kräfte dadurch voneinander zu trennen, dass die Reibung um so kleiner wird, je kleiner die Ausströmungsgeschwindigkeit genommen wird. Aber auch

ı dieser Richtung war mein Bestreben vergebens, und zwar us folgendem Grunde. Strömt Wasser aus einem engen Rohre on Glas aus, so erhält man, wie die vorhergehenden Versuche eigen, sehr gut übereinstimmende Resultate bei Wiederholungen. lit Alkohol verhielt es sich ganz anders. Die Ausströmungs-;eschwindigkeit wurde immer kleiner und kleiner; die Grössen lieser Aenderungen waren abhängig von dem Zustande des Rohres; sie waren grösser, wenn das Rohr mit Kali als wenn s mit Schwefelsäure gereinigt war. Bei gleicher Fallhöhe trömten Aether und Schwefelkohlenstoff mit grösserer Geschwindigkeit als Wasser aus, und gaben einigermaassen regelmässige Resultate. Es geht aber aus den Versuchen mit Alkohol hervor, dass man sehr vorsichtig sein muss, um aus derartigen Versuchen Resultate über die Grösse der Kräfte zu ziehen, und ich gab es deshalb auf, diesen Gedankengang weiter zu verfolgen.

§ 5. Die hier beschriebene Methode lässt sich natürlich auch anwenden zum Studium der elektrocapillaren Wirkungen. Es sei *B* (Fig. 6) ein mit normaler Schwefelsäure ($^1/_2$ $H_2SO_4$, $^1/_1$) gefülltes Glasgefäss, in welchem zwei kleinere Gefässe angebracht waren, die etwas Quecksilber enthielten. Durch das Rohr *A* strömte Quecksilber in einem Strahl aus und wurde nachher gewogen. Die Platindrähte $\alpha$ und $\beta$ verbanden die Quecksilbermassen mit einer gegebenen elektromotorischen Kraft *V*. Der Radius des Ausströmungsrohres war 0,0063 cm, die Fallhöhe, etwa 24 cm, wurde wie in Fig. 1 in allen Versuchen constant erhalten. In der folgenden Tab. V bedeutet *P* das Gewicht in Grammen der in der Minute ausgeströmten Quecksilbermenge, *l* die Länge des Strahles in Centimetern und *V* die zwischen $\alpha$ und $\beta$ eingeschaltete elektromotorische Kraft; hier bedeutet z. B. + 1,0, dass das Potential von $\alpha$ 1 Volt grösser ist als das Potential von $\beta$, also dass der Strahl kathodisch polarisirt ist.

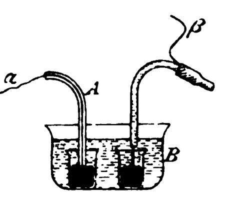


Fig. 6.

Wenn kein Wert der Potentialdifferenz angegeben ist, so ist damit gemeint, dass die Drähte $\alpha$ und $\beta$ voneinander isolirt waren.

Tabelle V.

| $V$ | $l$ | $P$ | $V$ | $l$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Volt | cm | g | Volt | cm | g |
| — | — | 13,28 | +0,25 | 0,7 | 13,40 |
| 0 | — | 13,55 | +0,50 | 0,4 | 13,19 |
| +1,0 | — | 13,11 | +0,75 | 0,3 | 13,15 |
| −1,0 | 0,9 | 13,79 | — | — | 13,23 |
| −0,5 | 0,9 | 13,70 | +1,0 | 0,33 | 13,13 |
| −0,25 | 0,9 | 13,76 | +1,5 | 0,33 | 13,23 |
| 0 | — | 13,57 | | | |

Die Wirkung der Potentialdifferenz zeigt sich hier sowohl in der Länge des Strahles als in dem Gewicht des ausgeströmten Quecksilbers. Anodische (Sauerstoff) Polarisation macht den Strahl lang und die Ausströmungsgeschwindigkeit gross; kathodische (Wasserstoff) Polarisation hat die entgegengesetzte Wirkung, wie es aus den Versuchen besonders von Lippmann und Paschen wohl bekannt ist.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode genauer zu prüfen, wurden die folgenden Versuche gemacht. Die Einrichtung des Apparates (Fig. 7) ist im wesentlichen dem vorhergehenden analog. Aus einem kugelförmigen Behälter, dessen Volumen 13,48 cm³ betrug, strömte das Quecksilber durch das Rohr $A$ in einem Strahle aus, welcher mit dem Quecksilber in $D$ zusammenfloss; seine Länge war 1,5 cm; der Radius des Ausströmungsrohres 0,0125 cm. Die Flüssigkeit war verdünnte Schwefelsäure (1 Volumen conc. Säure in 9 Volumen Wasser), die Temperatur 19° C. Bei den Versuchen waren die Zuleitungen $\alpha$ und $\beta$ entweder metallisch untereinander verbunden ($V = 0$), oder auch wurde zwischen ihnen eine elektromotorische Kraft von 1 Volt eingeschaltet ($V = 1$), wobei der Strahl immer kathodisch gegen $C$ war.

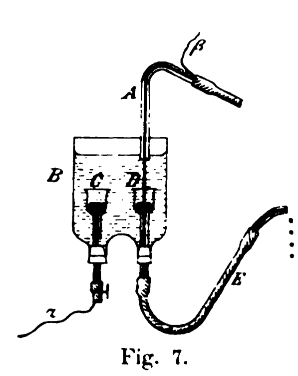


Fig. 7.

Tabelle VI.

| Potential-differenz $V$ | Fallhöhe $h$ | Ausflusszeit | | $\delta h$ | $\delta h_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $T_1$ | $T_2$ | | |
| | cm | min sec | min sec | cm | |
| 0 | 25,5 | 2 14,8 | 2 15,1 | | |
| 1 | 26 | 2 15,1 | 2 15,6 | 0,57 | 0,62 |
| 0 | 25 | 2 16,8 | 2 17,0 | | |
| 0 | 17,5 | 2 49,6 | 2 49,1 | | |
| 1 | 18 | 2 49,8 | 2 49,8 | 0,54 | 0,62 |
| 0 | 17 | 2 51,8 | 2 52,0 | | |
| 0 | 9,5 | 4 10,5 | 4 09,8 | | |
| 1 | 10 | 4 12,6 | 4 12,9 | 0,62 | 0,64 |
| 0 | 9 | 4 19,0 | 4 20,8 | | |

Diese Versuche zeigen, dass die Polarisation eine Vergrösserung der Oberflächenspannung hervorbringt; aus den drei ersten unter $T_1$ angegebenen Ausflusszeiten folgt, dass $V = 0$ und eine Fallhöhe $h$ von 25,43 cm dieselbe Ausströmungsgeschwindigkeit ergeben würde als $V = 1$ und $h = 26$; zur Ueberwindung der durch die Polarisation hervorgebrachten Aenderung der Oberflächenspannung wird also die Fallhöhe $\delta h = 0,57$ cm verbraucht. In dieser Weise sind die unter $\delta h_1$ und $\delta h_2$ angeführten Grössen berechnet. Es wäre zu erwarten, dass alle Versuche dieselben Werte von $\delta h$ ergeben würden. Ob die Abweichungen davon nur von Beobachtungsfehlern oder durch andere Ursachen bedingt sind, müssen weitere Versuche entscheiden.

Der Mittelwert von $\delta h$ ist 0,60. Ist $\Delta C$ der durch die Wasserstoffpolarisation bedingte Zuwachs der Oberflächenspannung, so haben wir

$$\frac{\Delta C}{r g \varrho} = 0,60.$$

Setzen wir $r = 0,0125$, $g = 981$, $\varrho = 13,55$, so finden wir

$$\Delta C = 100.$$

Kopenhagen, März 1901.

(Eingegangen 25. März 1901.)

## 10. *Beiträge zur Kenntnis der Physikalischen Eigenschaften von Silberspiegeln; von Curt Grimm.*

(Auszug aus der Leipziger Dissertation.)

### Einleitung.

Seit geraumer Zeit wird das Spiegelsilber bei den phys kalischen Arbeiten verwendet, hauptsächlich in der Optik, we es für die Untersuchungen der Metallreflexion sehr geeignet is So wurden bekanntlich Silberspiegel in den Untersuchunge über die Phasendifferenz bei der Reflexion des Lichtes a Metallen benutzt, z. B. von Wernicke[1]), Wiener[2]), Drude und anderen. In neuerer Zeit finden auch Silberspiegel a Streifen eine ausgedehnte Verwendung als Righi'sche Empfäng für elektrische Wellen. Bei diesen Untersuchungen schei nun fast nie irgend eine Veränderung des Spiegelsilbers beo achtet worden zu sein, wenn auch gewisse Verschiedenheit in den optischen Resultaten auf eine solche hinzudeuten scheine Die erste Beobachtung in dieser Hinsicht ist die, dass solc Spiegel durch einen Druck mit einem Fingernagel oder au durch Poliren ein anderes, mehr weissglänzendes Ausseh gewannen. Ferner giebt auch Quincke[4]) an, dass die Brechung exponenten untersuchter Silberschichten durch blosses Lieg an der Luft eine Veränderung, und zwar eine Vergrösseru erfahren hätten.

1) W. Wernicke, Pogg. Ann. **159.** p. 198. 1876.
2) O. Wiener, Wied. Ann. **31.** p. 629. 1887.
3) P. Drude, Wied. Ann. **50.** p. 595. 1893.
4) G. Quincke, Pogg. Ann. **119.** p. 382. 1863.

Eine genauere Untersuchung der Veränderung des Spiegelsilbers fand erst statt, als Oberbeck[1]) das sogenannte „feste colloidale“ Silber, das er als „allotrope Modification“ des gewöhnlichen Silbers auffasst, und das den elektrischen Strom ast gar nicht leitete, durch die verschiedensten Einwirkungen n ein besser leitendes Silber überführen konnte. Unter seiner Leitung wurde dann auch von Lüdtke[2]) der elektrische Leitungswiderstand des Spiegelsilbers einer eingehenderen Unterachung unterworfen. Aus den erhaltenen Resultaten schliesst ann Lüdtke, dass man es auch hier mit einer bez. mehreren llotropen Silbermodificationen zu thun habe.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Drude habe ich nun zuächst den elektrischen Leitungswiderstand von chemisch niedereschlagenen Silberspiegeln einer erneuten und genaueren Unterachung unterzogen und daran noch einige Beobachtungen iber die Phasendifferenz bei der Reflexion des Lichtes unter enkrechter Incidenz angeschlossen.

Nachdem meine Arbeit schon fast ganz abgeschlossen rar, kam mir noch eine Arbeit von G. Vincent[3]) über Oberlächenschichten zu Gesicht. Der Verfasser hat den Leitungsriderstand von chemisch niedergeschlagenen Silberspiegeln der Dicke 0—180 $\mu\mu$ untersucht und findet, dass die Silberschichten on weniger als 50 $\mu\mu$ Dicke einen grösseren Widerstand beitzen, als sie im Vergleich zu den dickeren Silberspiegeln haben ollten. Hierauf gründet er die Annahme zweier Oberflächenchichten von gerade 50 $\mu\mu$ Dicke, die aber von derselben Art Silber gebildet werden, wie eine eventuelle Mittelschicht, ron der sie sich nur durch den erwähnten grösseren Leitungswiderstand unterscheiden. Diese Oberflächenschichten besässen bei allen Substanzen die gleiche Dicke, wenigstens bei den Metallen, und ihr Verhalten zeigte sich bei seinen Silberschichten unabhängig von der Zeit. Einige seiner Resultate entsprechen vollständig den meinigen — ich werde im Verlaufe der Arbeit

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 46. p. 265. 1892.

2) H. Lüdtke, Inaug.-Dissert.: „Ueber die Eigenschaften verschieдener Silbermodificationen“, Greifswald 1893.

3) G. Vincent, Ann. de chim. et de phys. (7) 19. p. 421—516. 1900.

noch darauf hinweisen —, Vincent scheint mir aber do
in der Verallgemeinerung seiner Resultate zu weit zu gehen. Sei
Ergebnisse sind nämlich, meiner Meinung nach, durch d
Methode der Herstellung seiner Silberspiegel beeinflusst. Die
bietet zwar in Bezug auf die Constanz des Widerstandes ih
ein sehr geeignetes Object, aber die Homogenität der Silbe
schichten scheint mir bei chemisch niedergeschlagenem Silb
doch sehr fraglich zu sein, sodass man einen sicheren Bew
von Oberflächenschichten und gerade von so bestimmter Dic
wohl nicht einwandsfrei darauf begründen kann.

Da meine Arbeit mit dieser und besonders auch mit d
Lüdtke'schen Arbeit viel Berührungspunkte hat, will ich ei
genauere Uebersicht der von ihnen erhaltenen einzelnen R
sultate hier nicht geben, sondern bei der Besprechung d
einzelnen Versuche ihre entsprechenden Ergebnisse anführ

Für die Beschreibung der Versuche schien es mir a
zweckmässigsten, folgende Einteilung zu treffen:

I. Die Versuchsanordnung und die Herstellung von Silb
spiegeln.

II. Die Aenderung des elektrischen Widerstandes d
Silberspiegel.

1. Die Abhängigkeit von den Versilberungsverfahr
2. Die Veränderung der Widerstandsabnahme dur
äussere Einflüsse.
   a) Der Einfluss der Wärme.
   b) Der Einfluss des Lichtes.
   c) Der Einfluss des elektrischen Stromes, el
   trischer Wellen und Verwandtes.
   d) Der Einfluss des Polirens und von Druck.
   e) Der Einfluss von Druckverminderung.
   f) Der Einfluss trockener Luft.
   g) Der Einfluss umgebender Flüssigkeiten.
   h) Der Einfluss von Gasen.
   i) Der Einfluss grosser Kälte.
3. Folgerungen aus den erhaltenen Resultaten.

III. Die Phasenänderung bei der Reflexion an Silb
spiegeln.

## I. Die Versuchsanordnung und die Herstellung von Silberspiegeln.

Zunächst stellte ich meine Versuche mit Silberspiegeln an, die auf Glasstreifen von 5—10 cm Länge und 0,5—1 cm Breite niedergeschlagen waren. Hierbei hatte die Abscheidung des Silbers teils nach oben, teils nach unten stattgefunden.

An den mit Stanniol umwickelten Enden waren die Zuleitungsdrähte durch Klemmen befestigt. In der Folge aber wurde, um die Spiegel leichter und ohne Beschädigung auswechseln zu können, ein kleiner Apparat aus Glas geblasen, der auch durch eingeschliffene Stöpsel abschliessbar und so für das Studium verschiedener Einwirkungen brauchbar war. Die näheren Angaben hierüber, sowie überhaupt über die Versuchsanordnung findet man in meiner Dissertation.[1]) Infolge der Form des Apparates wurde es nun nötig, die Silberspiegel auf kleinen Glasstäbchen von 2—6 mm Dicke nieder zu schlagen, wobei dann die Stäbchen an den Zuleitungsdrähten aufgehängt in der Mitte der Versilberungsflüssigkeit schwebten. Diese Zuleitungsdrähte waren 5—6 mal um die Stäbchenenden gewunden und fest angeschmolzen. Es hatte sich dies als die beste Art erwiesen, einen ausreichenden Contact zu erhalten. Die Messung der Widerstände geschah nach der Methode der Wheatstone'schen Brücke, wobei der Messstrom, von einem Accumulator geliefert, da stets 1000 Ohm vorgeschaltet waren, bestenfalls 0,002 Amp. betrug.

Die angewandten Versilberungsverfahren[2]) sind ebenfalls in meiner Dissertation beschrieben; es waren die I. u. II. Liebig'sche Methode, ferner die von Böttger, Wernicke und Martin.

Die Abscheidung des Silbers habe ich nach Böttger'schem, sowie nach Wernicke'schem und Martin'schem Re-

1) C. Grimm, Inaug.-Diss. p. 5—8. 1901.

2) l. c. p. 8—17.

cept mehrmals auch in Glascylindern stattfinden lassen, in die die zu versilbernden Stäbchen senkrecht hinein gestellt waren. Diese Anordnung wurde angewendet, um möglichst dünne Silberschichten zu erhalten, da sich so das meiste Silber an den Glaswänden abschied. Hierbei konnte man den Verlauf der Reduction gut beobachten. Bei dem Böttger'schen Verfahren bildete sich zunächst eine bräunliche Trübung, die erst ganz allmählich in dunkleres Blaugrau überging, während die beiden anderen Methoden sofort eine starke Abscheidung von blaugrauem Silber bemerken liessen, die dann die Flüssigkeit fast schwarz erscheinen liess.

Im Verlauf der Versuche fand ich es aber auch für zweckmässig, die Böttger'sche Silberlösung concentrirter anzuwenden (bis ca. 5 Proc.), und hierbei fand denn auch die Silberabscheidung sofort in blaugrauen Wolken statt, während andererseits Verdünnungen der Martin'schen und Wernicke'schen Flüssigkeiten ebenfalls öfters zuerst nur eine bräunliche Trübung erscheinen liessen, ehe die stärkere Abscheidung wieder den blaugrauen Farbenton hervortreten liess.

## II. Die Aenderung des elektrischen Widerstandes von Silberspiegeln.

### 1. Die Abhängigkeit von dem Versilberungsverfahren.

Dass Silberspiegel, die nach Böttger's Methode hergestellt waren, zunächst einen hohen elektrischen Widerstand besassen, der mit der Zeit allmählich abnahm, hatte zuerst Oberbeck[1]) bemerkt. Dies Resultat hat auch Lüdtke[2]) bestätigt gefunden. Er hat hieran dann auch noch Untersuchungen angeschlossen, bei denen die Silberspiegel nach einer Reihe anderer Verfahren hergestellt wurden. Bei Böttger'schen Spiegeln erhielt er eine verhältnismässig sehr rasch

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. **46.** p. 265—268. 1892.
2) H. Lüdtke, Inaug.-Diss. p. 20—27. Greifswald 1893.

Abnahme des Widerstandes in den ersten Tagen, die sich dann immer mehr verlangsamte. Die Anfangswiderstände betrugen gewöhnlich bei einer Länge von 10—20 cm und 2 bis 4 cm Breite der Spiegel bis ca. 50 Ohm und gingen mit der Zeit bis auf ungefähr $^1/_3$ dieses ursprünglichen Widerstandes zurück. Bemerkenswert ist hierbei aber ein Spiegel, der, wahrscheinlich infolge kurzer Entwickelungsdauer, jedenfalls der dünnste war; dieser ging von 398 Ohm auf 41 Ohm während derselben Zeit zurück, also auf ca. $^1/_{10}$ des Anfangswiderstandes. Es scheinen hiernach, wie ich auch später bestätigt fand, gerade die ersten Silberschichten zu Anfang der Versilberung am meisten diesen grossen Anfangswiderstand und demgemäss auch diese bedeutende Abnahme zu zeigen. Und gerade das stellt sich meiner Meinung nach der Vincent'schen Annahme von Oberflächenschichten völlig gleicher Natur mit der Mittelschicht, wenigstens bei den chemisch niedergeschlagenen Silberschichten, entgegen. Denn auch bei seinem Verfahren ist obige Bemerkung zu machen, wie ich später noch nachweisen werde. Lüdtke hat, wie es scheint, seine Silberspiegel bei Tageslicht aufbewahrt und untersucht. Da er selbst aber später einen, wie er meint, sogar ganz bedeutenden Einfluss des Sonnenlichtes gefunden zu haben glaubt, so habe ich zunächst seine Versuche controlirt, indem ich die Spiegel in einem verdunkelten Zimmer bereitete, untersuchte und aufbewahrte. Es zeigten sich die gleichen Erscheinungen, wie bei Lüdtke, sodass also der Einfluss, den diffuses Tageslicht etwa haben konnte, jedenfalls kaum merklich sein kann. Trotzdem habe ich so lange noch im verdunkelten Zimmer meine Untersuchungen vorgenommen, bis ich den Einfluss des Lichtes auf die Silberstäbchen genauer untersucht hatte. Demgemäss sind die Silberstäbchen, wenn ich der Kürze halber die mit Silber beschlagenen Glasstäbchen so nennen darf, in den nächsten Tabellen 1 bis 10 im Dunkeln entwickelt, beobachtet und aufbewahrt worden.

Die nach Böttger hergestellten Silberstäbchen zeigten nun das durch die Tabellen 1 und 2 dargestellte Verhalten:

## Tabelle 1.
### Verfahren von Böttger.

| Stab a. | | | Stab b. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Versilbert 2. VI. 1899 9—$10^h$ | | | Versilb. 26. VI. 1899 $3^h 45^m$ bis $4^h$ 1[illegible] | | |
| 2. VI. | $10^h 30^m$ | 15,3 Ohm | 26. VI. | $4^h 45^m$ | 360 Ohm |
| „ | 11 30 | 13,6 | „ | 5 15 | 321 |
| „ | 12 10 | 12,7 | 27. VI. | 11 45 | 151,7 |
| „ | 4 15 | 10,3 | „ | 5 35 | 134,45 |
| „ | 5 5 | 10,2 | 28. VI. | 11 55 | 89,60 |
| „ | 5 55 | 10,1 | „ | 4 40 | 82,10 |
| 3. VI. | 10 25 | 9,5 | 29. VI. | 11 20 | 63,75 |
| 5. VI. Vorm. | 8 5 | 8,2 | 3. VII. | 1 — | 32,00 |
| 26. VI. Nachm. | 6 30 | 5,46 | 7. VII. | 4 10 | 30,70 |

## Tabelle 2.
### Böttger'sche Versilberung.

| Stab c. | | | Stab d. | | | Stab e. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Versilbert 4. XI. 1899 $11^h 45^m$ bis $12^h 15^m$ | | | Stab d und e zusammen versilbert 6. XI. 1899 $10^h 50^m$ bis $11^h 20^m$ | | | |
| 4. XI. | $12^h 30^m$ | 809,5 Ohm | 6. XI. | $11^h 40^m$ | 693 Ohm | — |
| „ | 12 35 | 770,0 | „ | 11 45 | — | 331 Ohm |
| „ | 12 40 | 740,0 | „ | 11 50 | 685 | — |
| „ | 12 45 | 712,6 | „ | 11 55 | — | 329 |
| „ | 12 50 | 687,5 | „ | 12 — | 660 | — |
| „ | 12 55 | 663,0 | „ | 12 5 | — | 323,7 |
| „ | 1 — | 650,2 | „ | 12 10 | 650,4 | — |
| „ | 1 5 | 636,0 | „ | 12 15 | — | 322 |
| „ | 1 10 | 621,8 | „ | 3 25 | 460,6 | 272,4 |
| 6. XI. | 10 — | 65,0 | „ | 3 55 | 457,3 | — |
| „ | 10 40 | 64,1 | „ | 4 25 | 423,5 | 245 |
| „ | 11 30 | 63,4 | „ | 4 55 | 409,2 | 237,3 |
| „ | 2 35 | 61,6 | „ | 5 25 | 380,0 | 229,7 |
| „ | 5 55 | 56,7 | „ | 5 55 | 353,0 | 210,8 |
| 7. XI. | 9 30 | 48,53 | 7. XI. | 8 40 | — | 105,8 |
| „ | 5 10 | 45,65 | „ | 8 55 | 213,9 | 105,0 |
| 8. XI. | 9 30 | 43,10 | „ | 5 15 | 169,8 | 87,60 |
| 9. XI. | 5 15 | 37,05 | 8. XI. | 9 20 | 147,05 | 74,90 |
| 11. XI. | 10 35 | 34,70 | 9. XI. | 5 20 | 110,70 | 67,65 |
| 17. XI. | 10 40 | 27,09 | 11. XI. | 10 40 | 88,20 | 55,77 |
| 28. XI. | 10 50 | 24,70 | 17. XI. | 10 45 | 60,85 | 51,50 |
| | | | 28. XI. | 10 45 | 53,56 | 48,86 |

Die Stäbchen hatten sämtlich einen bräunlichen Metallglanz, wie überhaupt die Rückseite von Böttger'schen Spiegeln stets aussieht, und waren graubraun bis blaugrau durchscheinend.

Bei Silberspiegeln, die nach der Methode von Petitjean hergestellt waren, erhielt Lüdtke ganz ähnliche Resultate, ich habe daher nach diesem Verfahren bereitete Spiegel nicht untersucht.

Nach der I. Liebig'schen Methode (vom Jahre 1856) erhielt Lüdtke keine Silberspiegel, die eine stetige Widerstandsabnahme zeigten, im Gegenteil beobachtete er sogar teilweise eine geringe Zunahme. Ich habe jedoch besonders bei sehr dünnen Silberschichten (ca. 20 $\mu\mu$) ebenfalls eine bedeutende Verminderung constatiren können. Auch hier zeigt sich in der procentualen Abnahme wieder der Einfluss der zuerst niedergeschlagenen Schichten.

Tabelle 3.

I. Verfahren von Liebig.

| Stab a. | | | Stab b. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Vers. 7. XI. 1899 $5^h 45^m$ bis 8. XI. $9^h 30^m$ | | | Versilb. 9. XI. 1899 $7-8^h 45^m$ Vorm. | | |
| 8. XI. | $10^h 25^m$ | 26,35 Ohm | 9. XI. | $9^h 15^m$ | 10200 Ohm |
| „ | 11 15 | 26,28 | „ | 11 — | 6110 |
| „ | 3 50 | 26,05 | „ | 12 10 | 4900 |
| „ | 5 50 | 26,00 | „ | 5 — | 4660 |
| 9. XI. | 8 50 | 25,86 | „ | 6 30 | 4512 |
| „ | 5 — | 24,75 | 10. XI. | 10 10 | 4107 |
| 10. XI. | 10 5 | 24,35 | 11. XI. | 10 30 | 3803 |
| 11. XI. | 9 50 | 24,10 | 13. XI. | 6 10 | 3620 |
| 13. XI. | 6 5 | 23,96 | 17. XI. | 10 35 | 3454 |
| 17. XI. | 10 30 | 23,61 | 28. XI. | 10 40 | 3003 |
| 28. XI. | 10 45 | 23,26 | | | |

Nach dem II. Liebig'schen Verfahren erhielt Lüdtke erst dadurch, dass er das weinsaure Kupfer wegliess, Spiegel, die die bewusste Widerstandsabnahme zeigten. Ich folgte dem ursprünglichen Recept, wobei ich wiederum einen Stab von grossem Widerstand durch frühes Unterbrechen der Versilberung

herstellte und mit einem anderen verglich, der lange Zeit in dem Silberbade geblieben war. Der letztere zeigte die eigentümliche Erscheinung der Widerstandszunahme mit der Zeit, die man vielleicht durch chemische Einflüsse der Luft und in ihr enthaltener Substanzen, eventuell geringe Oxydation oder Verwandlung zu Schwefelsilber, erklären konnte. Die Beobachtungen zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 4.

II. Verfahren von Liebig.

| Stab a. | | | Stab b. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Versilb. 8. XI. 1899 $10^h 15^m$ bis $11^h$ | | | Versilb. 9. XI. 1899 $10^h 50^m$ bis $4^h 45^m$ | | |
| 8. XI. | $4^h$ $5^m$ | 1670 Ohm | 9. XI. | $5^h$ $5^m$ | 10,5 Ohm |
| „ | 5 5 | 1820 | „ | 6 35 | 10,7 |
| „ | 5 45 | 1170 | 10. XI. | 10 20 | 10,8 |
| 9. XI. | 9 — | 1063 | 11. XI. | 9 35 | 11,15 |
| „ | 5 5 | 993 | 13. XI. | 6 — | 11,20 |
| 10. XI. | 10 5 | 830 | 14. XI. | 10 15 | 11,30 |
| 11. XI. | 9 30 | 803 | 17. XI. | 10 25 | 11,39 |
| 13. XI. | 5 55 | 765,4 | 28. XI. | 10 40 | 11,41 |
| 14. XI. | 10 15 | 751,7 | | | |

Die Stäbe b. der I. und a. der II. Liebig'schen Versilberung waren blaugrau durchsichtig und hatten im reflectirten Lichte ein dunkleres Aussehen als metallisches Silber. Die beiden anderen Stäbe waren so lange im Bade verblieben, dass sich das Silber auf dem Spiegelsilber noch in körniger Form dunkelgrau angesetzt hatte.

Bei allen diesen Verfahren zeigt das Silber, wie schon erwähnt, nie den weissen Glanz des metallischen Silbers, sondern stets einen dunkleren grauen oder bräunlichen. Nach dem Wernicke'schen Verfahren erhält man nun stets sehr weissglänzende und schön blau durchsichtige Spiegel. Es war daher von vornherein anzunehmen, dass die nach ihm versilberten Stäbchen jenes Verhalten nicht zeigten. Lüdtke hat dieses Verfahren nicht angewendet, es war also von Wichtigkeit, das Verhalten solcher Silberspiegel zu untersuchen. Ich untersuchte also zunächst zwei Stäbe dieser Versilberung.

Tabelle 5.

Verfahren von Wernicke.

| Stab a. | | | Stab b. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Versilbert 8. XI. 1899 5—$7^h 45^m$ | | | Versilb. 9. XI. 1899 $6^h 10^m$ bis $6^h 30^m$ | | |
| 9. XI. | $9^h\ 5^m$ | 1,25 Ohm | 9. XI. | $6^h 40^m$ | 3,43 Ohm |
| „ | 5 10 | 0,98 | 10. XI. | 10 25 | 2,98 |
| 10. XI. | 10 15 | 0,90 | 11. XI. | 9 25 | 3,40 |
| 11. XI. | 9 30 | 1,20 | „ | 12 20 | 3,50 |
| „ | 12 15 | 1,32 | 13. XI. | 4 50 | 3,61 |
| 13. XI. | 4 55 | 1,50 | 14. XI. | 10 10 | 3,69 |
| 14. XI. | 10 5 | 1,53 | 17. XI. | 10 20 | 3,82 |
| 17. XI. | 10 15 | 1,65 | 28. XI. | 10 35 | 3,99 |
| 28. XI. | 10 30 | 1,62 | | | |

Die Stäbe zeigen, wie man sieht, erst eine geringe Widerstandsabnahme und dann beständige Zunahme des Widerstandes. Sie waren silberweiss glänzend und ziemlich dick, da sie bis zur vollständigen Beendigung der Reduction in der Flüssigkeit geblieben waren. Bei dem Zugiessen der Reductionsflüssigkeit zu der Silberlösung hatte ich nun bemerkt, dass augenblicklich starke blaugraue dunkle Wolken von reducirtem Silber entstanden, während ja bei dem Böttger'schen Verfahren erst ganz allmählich eine bräunliche Trübung auftritt. Ich versuchte infolge dessen die Abscheidung des Silbers langsamer zu leiten, um so vielleicht ebenfalls grosse Anfangswiderstände mit zeitlicher Abnahme zu erzielen. Die Versilberungsflüssigkeiten von gleichem Silbergehalt bei dem Böttger'schen und dem Wernicke'schen Verfahren verhalten sich ja wie 2:1 dem Volumen nach; diese Concentrationsunterschiede konnten sehr in Betracht kommen. Ausserdem allerdings wirkt die Wernicke'sche Reductionsflüssigkeit ja auch viel energischer. Ich verdünnte daher bei der Versilberung der Stäbe c und d die Versilberungsflüssigkeit mit destillirtem Wasser und zwar bei c auf das 4fache Volumen, bei d auf das $1^1/_2$fache Volumen. Das Resultat war, wie die Tab. 6 zeigt, das erwartete. Der Stab c hat sehr grossen Anfangswiderstand und dann stetige Abnahme bis auf ca. $^1/_8$ des ursprünglichen Widerstandes. Auch Stab d zeigt, wenigstens anfangs, die absteigende Tendenz. Die Verdünnung der Versilberungsflüssigkeiten hatte also in der That dies bewirkt.

Tabelle 6.

Wernicke's Verfahren (verdünnte Lösungen).

| Stab c. | | | Stab d. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Versilb. 10. XI. 1899 10—10h30m | | | Vers. 10. XI. 1899 10h55m bis 11h15m | | |
| 10. XI. | 10h50m | 2530 Ohm | 10. XI. | 11h 7m | 17,2 Ohm |
| „ | 11 — | 2170 | „ | 12 17 | 16,6 |
| „ | 12 20 | 1463,4 | 11. XI. | 9 10 | 16,6 |
| 11. XI. | 9 20 | 436,3 | „ | 12 20 | 16,85 |
| „ | 12 30 | 422,4 | 13. XI. | 5 15 | 17,40 |
| 13. XI. | 5 10 | 389,0 | 14. XI. | 10 — | 19,70 |
| 14. XI. | 10 — | 372,6 | 17. XI. | 10 5 | 20,45 |
| 17. XI. | 10 10 | 353,06 | 28. XI. | 10 30 | 21,40 |
| 28. XI. | 10 30 | 321,40 | | | |

Es wäre nun möglich gewesen, dass das so abgeschiedene Silber von dem, was bei der normalen Concentration reducirt wird, verschieden wäre. Es galt also noch nachzuweisen, dass überhaupt bei jeder Concentration wenigstens teilweise das entstandene Spiegelsilber jenes abnorme Verhalten zeigt. Es konnten dies aber nur die ersten Schichten des niedergeschlagenen Silbers sein. Ich trachtete daher vor allem danach, möglichst dünne Spiegel zu erhalten bei möglichst kurzer Entwickelungszeit. Deshalb nahm ich die Versilberung in Glascylindern vor. Ich erhielt so folgende Ergebnisse.

Tabelle 7.

Sehr dünne Spiegel nach Wernicke's Verfahren.

| Stab e. | | | Stab f. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Versilb. 11. XI. 1899 10h55m bis 11h | | | Versilb. 11. XI. 1899 12h28m bis 30m | | |
| 11. XI. | 11h15m | 12,50 Ohm | 11. XI. | 12h55m | 375 Ohm |
| „ | 12 10 | 10,90 | 13. XI. | 4 50 | 140,5 |
| 13. XI. | 4 55 | 9,32 | 14. XI. | 9 50 | 137,34 |
| 14. XI. | 9 50 | 9,34 | 15. XI. | 2 35 | 134,90 |
| 15. XI. | 2 35 | 9,40 | 17. XI. | 10 — | 134,40 |
| 17. XI. | 10 5 | 9,74 | 28. XI. | 10 25 | 124,40 |
| 28. XI. | 10 25 | 10,18 | | | |

Man sieht hieraus, dass also auch bei diesem Verfahren wenigstens im Anfang der Reduction, das Silber in derselben

orm abgeschieden werden muss, wie bei dem Böttger'schen erfahren. Man kann aber wohl als ziemlich sicher annehmen, ass bei beiden Verfahren Spiegel von gleichem Endwiderstand ngefähr dieselbe Dicke besitzen, dann zeigt ein Vergleich on Stäben ungefähr gleichen Endwiderstandes, dass dem öttger'schen Verfahren immer ein viel höherer Anfangs-iderstand entspricht. Das Silber wird also bei ihm längere eit in dieser zunächst schlecht leitenden Form abgeschieden, ls bei Wernicke's Verfahren. Nichtsdestoweniger kommt s aber bei den letzteren Spiegeln auch in dieser Gestalt vor, enn auch seine Einwirkungen in der Untersuchung gegen-iber anderen Einflüssen zurücktreten.

Das Martin'sche Verfahren ist nach Recept (wenn dieses auch infacher ist) und nach Aussehen der durch dasselbe erhaltenen ilberspiegel dem Wernicke'schen ähnlich. Es liessen sich laher von vornherein ähnliche Resultate erwarten. Interessant ind sie mir aber in der letzten Zeit noch besonders geworden, weil sich G. Vincent in seiner schon mehrmals angeführten Arbeit dieser Methode bediente. Er nimmt an, dass er mit diesem Verfahren durchaus homogene Silberspiegel erhalten habe, während meine Resultate die Gleichartigkeit des nieder-geschlagenen Silbers fraglich machen. Diese Methode hat auch Lüdtke untersucht und nur solche Spiegel erhalten, die keine Widerstandsabnahme zeigten; ich habe durch ein analoges Verfahren wie bei dem Wernicke'schen auch hierbei die Existenz anormalen Silbers nachgewiesen. Der Stab a der folgenden Tabelle wurde in Lösung von 4facher Verdünnung, b und c in normaler Versilberungsflüssigkeit hergestellt.

Tabelle 8.
Verfahren von Martin.

| Stab a. | | | Stab b. | Stab c. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Versibert 13. XI. 1899 $7^h 25—30^m$ | | | Versilbert 13. XI. 1899 $7^h 25—27^m$ | Versilbert 15. XI. 1899 $9^h 30—35^m$ | | |
| 3. XI. | $7^h 40^m$ | 139 Ohm | 364 Ohm | 15. XI. | $9^h 45^m$ | 9,32 Ohm |
| 4. XI. | 9 40 | 82,3 | 212,3 | „ | 11 — | 9,00 |
| 5. XI. | 2 30 | 74,7 | 184,0 | „ | 2 20 | 9,10 |
| 7. XI. | 9 55 | 65,5 | 161,4 | 17. XI. | 9 50 | 10,45 |
| 8. XI. | 10 15 | 64,70 | 73,65 | 28. XI. | 10 15 | 11,50 |

Das Aussehen der Stäbe war in der That ebenso silberweiss, wie das der Wernicke'schen.

Es lag nun nahe, noch zu untersuchen, ob man nicht die Böttger'sche Versilberung durch Aenderung der Concentration so modificiren könne, dass sie den beiden eben besprochenen Verfahren ähnliches Silber liefere. Bei dem Versuche, die Reductionsflüssigkeit von 500 ccm auf 100 ccm bei gleichem Gehalt an gelösten Salzen zu concentriren, fiel aber nach der Abkühlung ein grosser Teil derselben wieder aus. Die Reduction mit der so erhaltenen Flüssigkeit lieferte zwar in blaugrauen Wolken sich abscheidendes Silber, aber dies zeigte doch noch eine ziemlich grosse Abnahme des Widerstandes, wie die Stäbe a und b der Tab. 9 zeigen. Der Stab c dieser Tabelle aber, der mit einer 5 proc. ammoniakalischen Silberlösung und einer auf 300 ccm concentrirten Reductionsflüssigkeit dargestellt wurde, zeigt schon eher ein dem Wernicke'schen Silber ähnliches Verhalten. Silberspiegel von constantem oder zunehmendem Widerstand scheint man allerdings bei diesem Verfahren nicht erhalten zu können.

Tabelle 9.

Böttger'sches Verfahren (conc. Lösungen).

| | | Stab a. | Stab b. | | | Stab c. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Versilbert 15. XI. 1899 $9^h 50^m$ bis $12^h 40^m$ | | | | Vers. 17. XI. 1899 $7^h 45^m$ bis $8^h 55^m$ | | |
| 15. XI. | $2^h 25^m$ | 31,40 Ohm | 27,04 Ohm | 17. XI. | $9^h$ — | 5,31 Ohm |
| 16. XI. | 9 10 | 25,60 | 22,70 | „ | 3 — | 5,04 |
| „ | 6 10 | 24,50 | 21,90 | „ | 7 $10^m$ | 4,98 |
| 17. XI. | 9 45 | 23,16 | 20,60 | 18. XI. | 9 15 | 4,48 |
| 20. XI. | 10 20 | 19,50 | 17,82 | 20. XI. | 10 25 | 4,25 |
| 28. XI. | 10 15 | 16,29 | 14,89 | 21. XI. | 9 15 | 4,21 |
| | | | | 28. XI. | 10 10 | 4,12 |

Nach diesen Resultaten scheint es als sicher anzunehmen zu sein, dass bei allen diesen Verfahren, wenigstens teilweise, besonders aber bei dem Böttger'schen und diesem verwandten Verfahren das reducirte Silber sich in irgend einer anderen Form, als das metallische Silber abscheidet. Allmählich erst erfolgt eine Umwandlung in das normale Silber. Beschleunigt

wird diese durch die verschiedensten äusseren Einflüsse. Ich habe daher auch das Verhalten des Spiegelsilbers gegen diese untersucht, um daraus vielleicht eine Bestätigung jener Anschauungen oder auch einen weiteren Aufschluss über die Natur des Spiegelsilbers zu erhalten.

### 2. Die Veränderung der Widerstandsabnahme von Silberspiegeln durch äussere Einflüsse.

Bei den folgenden Untersuchungen habe ich fast nur das Böttger'sche Versilberungsverfahren verwendet, da dieses für das Studium der Widerstandsabnahme sehr geeignetes Material liefert. Ich bin hierin auch Lüdtke's Beispiel gefolgt. Lüdtke[1]) führt in seiner Arbeit eine ganze Reihe äusserer Einflüsse auf, die auf das Spiegelsilber einwirken, ich habe dieselben noch einmal eingehender geprüft und auch noch einige andere untersucht.

#### a) Einfluss der Wärme.

Der erste Einfluss, den Lüdtke constatirt hatte, ist der der Wärme, derselbe ist so eclatant, dass ich mich mit kurzen Controlversuchen begnügen konnte. Die Stäbe a und b der Tab. 10 wurden nach ca. $^1/_2$ stündiger Versilberung getrocknet und der Widerstand bestimmt, darauf in einem Thermostaten erhitzt und bei constanter Temperatur der Widerstand abgelesen und nach erfolgtem Abkühlen von neuem gemessen.

Tabelle 10.
Einfluss der Wärme.

| Stab a, versilbert 25. V. 1899 | | Stab b, versilbert 27. V. 1899 | |
|---|---|---|---|
| 15° C. | 8,6 Ohm | 18° C. | 21,8 Ohm |
| 169° C. | 1,4 | 161° C. | 2,7 |
| 16° C. | 1,28 | 15,5° C. | 2,25 |

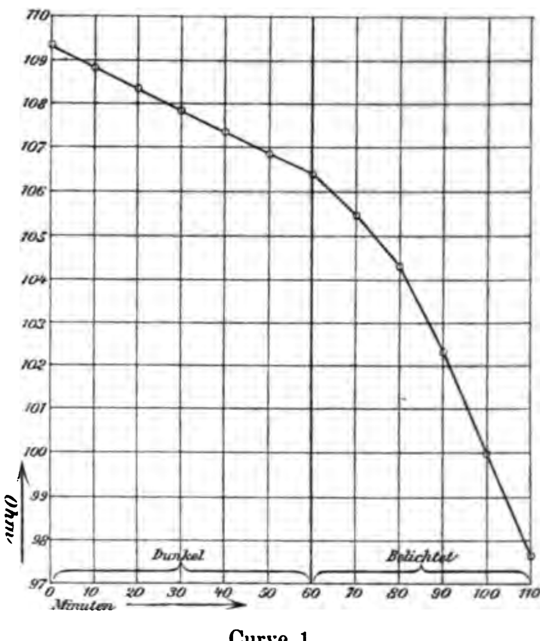
Die Erwärmung und Abkühlung dauerte insgesamt ca. $2^1/_2$ Stunden. Die höchste Temperatur wurde $^1/_2$ Stunde lang

1) H. Lüdtke, Inaug.-Diss. p. 27—39. Greifswald 1893.

vor der Messung constant gehalten. Die Abkühlung geschah sehr langsam, sodass während derselben erst der Endwiderstand erreicht war. Nach derselben fand keine weitere Widerstandsabnahme statt. Die **Lüdtke**'schen Wärmeuntersuchungen werden hierdurch vollkommen bestätigt.

### b) Einfluss des Lichtes.

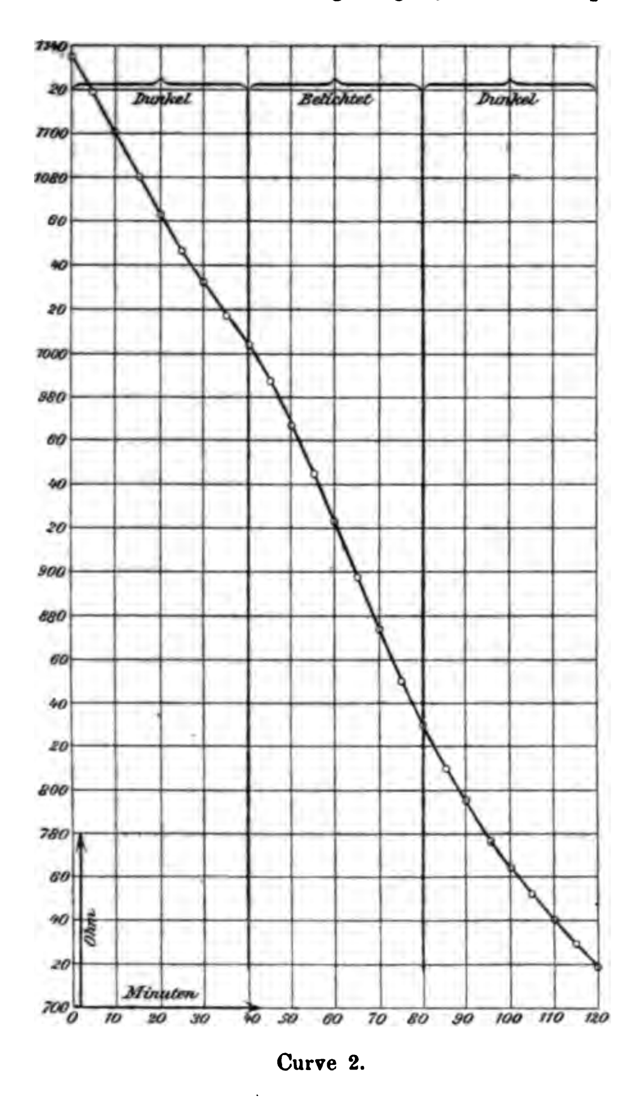
Die Beobachtungen, die **Lüdtke** über den Einfluss des Lichtes gemacht hat, scheinen mir nicht so einwandsfrei zu sein. Er wandte directe Bestrahlung mit Sonnenlicht an und fand schon bei einstündiger Belichtung eine Herabminderung




Curve 1.

auf ca. $^1/_3$ des Widerstandes. Meiner Ansicht nach hat dies aber in der Hauptsache die Erwärmung infolge der Bestrahlung bewirkt. **Lüdtke** will dies allerdings mit der Bemerkung zurückweisen, dass bei trockener Erwärmung Temperaturen über 160° dazu gehörten, um eine vollständige Umwandlung des Silbers zu bewirken, einen Controlversuch in dieser Rich-

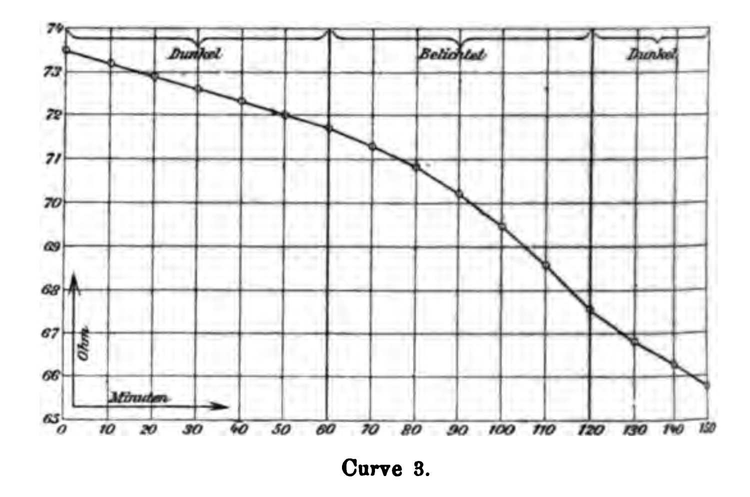
g hat er aber nicht angestellt. Ich habe dies aber einmal
ıan und es ist mir dabei gelungen, durch entsprechend




Curve 2.

ges Erhitzen auf ungefähr die gleiche Temperatur, wie die
der Bestrahlung mit Sonnenlicht gemessene, eine ziemlich
che Widerstandsabnahme zu erzielen.

Ich habe die genaueren Untersuchungen über die Wirkung weissen Lichtes durch Bestrahlung mittels einer Bogenlampe ausgeführt. Die Wärmestrahlen wurden durch einen vorgesetzten Glastrog mit Wasser aufgefangen. Zugleich war der Apparat, um jede andere Belichtung auszuschalten, in einem schwarz ausgeklebten Kasten eingeschlossen, der nur während der Belichtung geöffnet wurde. Zur Abschliessung anderer Wärmestrahlen war der Kasten aussen noch mit Stanniol beklebt worden. Die Bestrahlung erfolgt zunächst mit weissem




Curve 3.

Bogenlicht bei ca. 12 Amp. Stromstärke. In regelmässigen Zwischenräumen wurden die Widerstände gemessen, um den Verlauf des Versuches genau verfolgen zu können. Die Resultate für drei verschiedene Stäbe zeigen die Curven 1, 2 u. 3

Wie man sieht, ergiebt sich nach meinen Resultaten de Einfluss des Lichtes bei weitem nicht so bedeutend, wie nacl denen Lüdtke's. Man kann des letzteren Resultate wohl fas nur durch die Mitwirkung der Wärme erklären, die bei mi ausgeschlossen war. Der Einfluss der directen Bestrahlun mit weissem Licht ist zwar deutlich merkbar, wie man au den Curven ersieht, er ist aber doch schon ziemlich gerin sodass es hiernach leicht anzunehmen war, dass diffuses Tage licht wohl keinen überhaupt merkbaren Einfluss ausüben kan Es ergab sich dies in der That bei der Untersuchung. Auc

die Untersuchungen über eventuelle verschiedene Wirkung der einzelnen Teile des Spectrums bei Beleuchtung mit Bogenlicht verliefen resultatlos.

Die ganze Wirkung des Lichtes kann man daher wohl nur als die von Wärmestrahlen, eventuell noch eine Wärmewirkung der Lichtstrahlen auffassen, eine chemische oder dieser ähnliche Wirkung ist durch das negative Resultat der angestellten Versuche wohl sicher ausgeschlossen.

### c) Einfluss des elektrischen Stromes, elektrischer Wellen und verwandtes.

Da ich zu meinen Messungen den Strom eines Accumulators, also ca. 2 Volt benutzte mit ca. 1000 Ohm Ballastwiderstand, so betrug mein Messstrom im besten Falle 0,002 Amp. Trotzdem war es ja leicht möglich, dass auch dieser nicht ohne Einfluss auf das Spiegelsilber bliebe. Aber auch hier war, sobald keine Wärmewirkung durch zu starken Strom entstand, kein Einfluss nachzuweisen; desgleichen ebenfalls nicht, wenn man elektrische Wellen, den Versuch Neugschwenders[1]) und Röntgenstrahlen anwendete. Die genaueren Angaben über die Versuche unter b) und c) sind auf den Seiten 26—33, in den Tab. 13—17 uud den Curven 4—8 meiner Dissertation zu finden.

### d) Einfluss von Poliren und Druck.

Dass das Poliren und manchmal sogar ein blosser Druck bez. Streichen mit dem Fingernagel auf das Spiegelsilber einen Einfluss ausübe, war eine der ersten Bemerkungen, die an dem Spiegelsilber gemacht wurden. Lüdtke hebt ebenso hervor, dass durch mässiges Poliren eine schnellere Abnahme des Widerstandes erzielt werde, trotzdem ja dabei ein Teil des Silbers weggewischt wurde. Das Gleiche konnte ich feststellen, wenn ich auch, der hierzu wenig geeigneten Form der Silberstäbchen wegen, anfangs mehrmals eine Vergrösserung des Widerstandes erhalten hatte.

---

1) A. Neugschwender, Wied. Ann. 68. p. 92. 1899.

Tabelle 11.

Einfluss des Polirens.

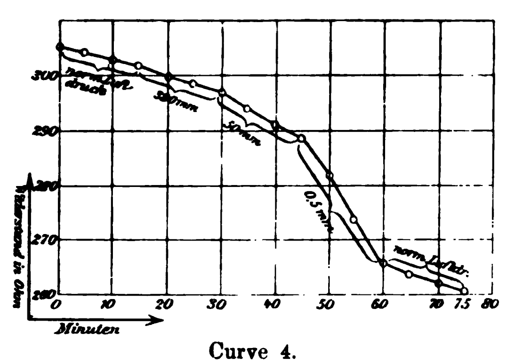
| Stab, versilbert 10. I. 1900 $9^h 30^m$ bis $10^h$. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 11. I. | $5^h 5^m$ | 75,0 Ohm | 12. I. | $11^h 10^m$ | 39,64 Ohm |
| " | 5 15 | 73,8 | " | 11 20 | 39,60 |
| " | 5 25 | 72,7 | " | 11 30 | 39,58 |
| | Polirt. | | | Polirt. | |
| " | 5 35 | 67,3 | " | 11 35 | 36,32 |
| | | | 16 I. | 10 — | 21,3 |
| | Polirt. | | | | |
| " | 5 45 | 54,7 | | | |

Ich suchte nun den Druck, der so auf das Silber ausgeübt wurde, durch Luftdruck zu ersetzen. Zu diesem Zwecke wurden in den Apparat, der mit einem Manometer verbunden war, 3—4 Atmosphären Luft hineingepumpt. Einige Male schien allerdings ein Einfluss dieses Luftdruckes sichtbar zu werden, doch ergaben die meisten Versuche nur negative Resultate, sodass jene ersten Beobachtungen wohl nicht einwandsfrei waren. Jedenfalls kann so geringer Luftdruck nur sehr schwach wirken. Für grössere Drucke war mein Apparat leider nicht dicht genug. Ich liess daher später einmal einen Druck von fast 10 Atmosphären in einem mit destillirtem Wasser gefüllten Piëzometer auf einen Silberstab einwirken. Aber auch dieser Versuch lieferte kein einwandsfreies Resultat, da die in der That erzielte Beschleunigung der Widerstandsabnahme dem Einfluss des destillirten Wassers zuzuschreiben ist. Auf dies will ich erst später eingehen und solange auch die genaueren Angaben über den Versuch mit dem Piëzometer aussetzen.

c) Einfluss von Druckverminderung.

Bezeichnend für die Art der stattfindenden Einwirkungen ist der Umstand, dass wie eine Druckvermehrung, so auch die Verminderung des Luftdruckes den gleichen Einfluss ausüben, nämlich die Widerstandsabnahme beschleunigen. Der letztere Einfluss zeigte sich direct proportional dem Grade der Ver-

dünnung. Zu diesen Messungen wurde der Apparat mit einer gewöhnlichen Quecksilber-Luftpumpe verbunden. In den ersten Messungen wandte ich noch nicht sehr niedrige Luftdrucke an; später wandte ich, wie man aus der Curve 4 sieht, auch Zwischengrade der Verdünnung und die kleinsten Drucke an, die ich noch annähernd genau bestimmen konnte. Es war dies 0,5 mm Druck Quecksilber.



Curve 4.

An Curve 4 sieht man die Abhängigkeit vom Grade der Luftverdünnung recht deutlich, ebenso lässt sich eine gewisse Nachwirkung nicht verkennen, wie gerade die letzten drei Beobachtungen der Curve 4 zeigen. Diese Nachwirkung lässt sich übrigens bei fast allen Einwirkungen nachweisen. Vielleicht könnte allerdings, wenigstens teilweise, der Quecksilber, dampf bei den obigen Versuchen eine Rolle spielen.

### f) Einfluss von trockener Luft.

Im Anschluss an diese Versuche nahm ich noch einige vor, um zu constatiren, ob vielleicht doch die Luftfeuchtigkeit den Anstoss zur Widerstandsabnahme gebe. Deshalb beobachtete ich meine Silberstäbchen auch in einer Atmosphäre getrockneter Luft. Das Resultat war negativ, wie die Tabellen 21 und 22 und die Curven 10—12 meiner Dissertation zeigen.

### g) Der Einfluss umgebender Flüssigkeiten.

Zunächst untersuchte ich hierbei den Einfluss, den destillirtes Wasser, absoluter Alkohol und eine ca. 5 proc. Silbernitratlösung auf drei gleichzeitig versilberte Stäbchen ausübten. Für diese Substanzen hat Lüdtke angegeben: „Destillirtes

Wasser und absoluter Alkohol haben gar keinen Einfluss auf das Spiegelsilber, während Silbernitrat die Widerstandsabnahme verhindert, ja oft eine Zunahme des Widerstandes bewirkt, wohl infolge davon, dass sich viele kleine Teilchen der Silberbelegung im Silbernitrat ablösen." Das letzte Resultat habe ich bestätigt gefunden, bei destillirtem Wasser und absolutem Alkohol aber eine, wenn auch nicht allzugrosse Beschleunigung der Widerstandsabnahme constatirt. Für Eintauchen in absoluten Alkohol giebt auch Vincent[1]) eine allerdings sehr geringe Widerstandsabnahme seiner sonst so constanten Martin'schen Silberspiegel an.

Der Widerstand der Stäbe wurde erst im Apparat von 5 zu 5 Minuten bestimmt und, nachdem so die Abnahme mit der Zeit constatirt war, wurden die Stäbe herausgenommen und in die betreffende Flüssigkeit gelegt, dann abgespült, etwas getrocknet und von neuem die Widerstandsabnahme bestimmt. Tab. 23 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 12.

Stab a, b und c wurden zusammen versilbert 6. III. 1900 $10^h$ bis $10^h 20^m$.

| Stab a. | | Stab b. | | Stab c. | |
|---|---|---|---|---|---|
| 6. III. | | 6. III. | | 6. III. | |
| $11^h\ 5^m$ | 816,0 Ohm | $11^h 30^m$ | 703 Ohm | $11^h 55^m$ | 627,0 Ohm |
| 10 | 799,0 | 35 | 686 | 12 — | 612.0 |
| 15 | 783.0 | 40 | 673 | 5 | 599,5 |
| 20 | 767,4 | 45 | 661 | 10 | 590,5 |
| 25 | 752.9 | 50 | 649 | 15 | 581,9 |
| In destillirtem Wasser bis: | | In absolutem Alkohol bis: | | In Silbernitrat bis: | |
| $2^h 25^m$ | 241.0 Ohm | $2^h 50^m$ | 194.5 Ohm | $3^h 15^m$ | 646.0 Ohm |
| 30 | 231.4 | 55 | 191,1 | 20 | 633,5 |
| 35 | 225.4 | 3 — | 188.8 | 25 | 621.4 |
| 40 | 220.7 | 5 | 186,5 | 30 | 614.0 |
| 45 | 216.9 | 10 | 185.0 | 35 | 608.1 |
| | | | | — | — |
| | | | | $3^h 50^m$ | 589.3 |

1) G. Vincent. l. c. p. 497.

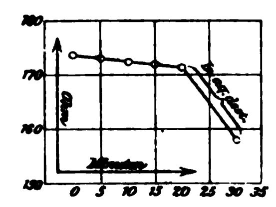
Man kann hierbei hauptsächlich aus der Nachwirkung, die destillirtes Wasser und absoluter Alkohol ausüben, deren Einwirkung erkennen.

Ueber den Einfluss des destillirten Wassers habe ich noch einige genauere Untersuchungen angestellt, die in Tab. 13 angegeben sind.

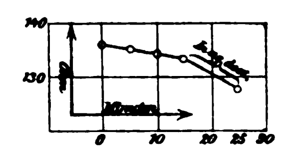
Tabelle 13.

| Stab a. | | | Stab b. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Versilbert 9. III. 1900 $8^h$ bis $8^h 40^m$. | | | Versilbert 9. III. 1900 $3^h$ bis $3^h 20^m$. | | |
| 12. III. | $3^h 15^m$ | 173,8 Ohm | 12. III. | $4^h 30^m$ | 136,1 Ohm |
| " | 20 | 173,2 | " | 35 | 135,3 |
| " | 25 | 172,6 | " | 40 | 134,4 |
| " | 30 | 172,0 | " | 45 | 133,6 |
| " | 35 | 171,4 | | | |
| In destillirtem Wasser bis: | | | In destillirtem Wasser bis: | | |
| 12. III. | $3^h 45^m$ | 158,0 Ohm | 12. III. | $4^h 55^m$ | 127,9 Ohm |

Den Verlauf der Widerstandsabnahme des Stabes a in Tab. 13 zeigt Curve 5, den von Stab b die Curve 6.



Curve 5 (zu Tab. 13, Stab a).



Curve 6 (zu Tab. 13, Stab b).

Man sieht hieraus, dass der Einfluss des destillirten Wassers zwar deutlich merkbar ist, wie ja auch die Curven 5 und 6 sehen lassen, aber sehr bedeutend ist er doch nicht. So konnte es sich ereignen, dass Lüdtke, der überhaupt den Verlauf der Widerstandsabnahme vor einem solchen Versuch nie festgestellt hat, diesen ziemlich schwachen Einfluss übersehen hat.

Den Stab a der Tab. 13 hatte ich vorher im Piëzometer einem Druck von ca. 10 Atmosphären ausgesetzt und erhielt dabei das aus Tab. 14 ersichtliche Resultat:

Tabelle 14.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 12. III. | $10^h 40^m$ | 242,8 Ohm | In Luft bei normalem Druck |
| „ | 50 | 241,1 | |
| „ | 11 — | 239,3 | |
| „ | 10 | 237,5 | |
| „ | 20 | 235,8 | |
| Im Piëzometer bei ca. 10 Atm. Druck bis: | | | |
| 12. III. | $11^h 40^m$ | 217,5 Ohm | In Luft bei normalem Druck |
| „ | 50 | 214,8 | |

Da das Piëzometer mit destillirtem Wasser gefüllt war, musste dessen Einfluss berücksichtigt werden und dann zeigt ein Vergleich mit Tab. 13, dass auch diese Beschleunigung der Widerstandsabnahme mindestens zum allergrössten Teile auf dessen Einfluss zurückzuführen ist.

Auch den eigentümlichen Einfluss des Silbernitrats habe ich noch einmal controlirt und das entsprechende Resultat gefunden.

Tabelle 15.

| Stab, versilbert 16. III. 1900 $11^h 30^m$ bis $11^h 55^m$. | | | |
|---|---|---|---|
| 16. III. | $12^h 35^m$ | 165,6 Ohm | In Luft |
| „ | 40 | 161,8 | |
| „ | 45 | 157,6 | |
| „ | 50 | 153,5 | |
| In Silbernitrat gelegt bis: | | | |
| „ | $1^h 5^m$ | 171,4 Ohm | In Luft |
| 17. III. | 10 50 | 55,8 | |

Es lag unter diesen Umständen nahe, ein anderes Nitrat auf das Spiegelsilber einwirken zu lassen. Ich wählte dazu eine stark verdünnte Lösung von Kupfernitrat in Wasser. Das Resultat war ziemlich überraschend, es ergab sich (Tab. 16) eine ganz bedeutend beschleunigte Abnahme des Widerstandes.

Tabelle 16.

| Stab, versilbert 15. III. 1900 $10^h$ bis $10^h 25^m$. | | | |
|---|---|---|---|
| 15. III. | $5^h$ — $^m$ | 457,00 Ohm | In Luft |
| " | 5 | 454,55 | |
| " | 10 | 452,05 | |
| " | 15 | 449,55 | |
| " | 20 | 447,05 | |
| In Kupfernitrat bis: | | | |
| " | $6^h$ $5^m$ | 12,5 Ohm | In Luft |
| " | — | — | |
| " | $6^h 15^m$ | 12,37 | |

Zuletzt habe ich noch Lüdtke's Angaben über den Einfluss von verdünnter Kochsalzlösung und stark verdünnter Salzsäure geprüft. Die Ergebnisse entsprechen vollständig denen Lüdtke's, sie sind in Tab. 17 enthalten.

Tabelle 17.

| Stab a und b zusammen versilbert 15. III. 1900 $10^h$ bis $10^h 25^m$. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Stab a. | | | Stab b. | | |
| 15. III. $5^h 25^m$ | 531,35 Ohm | In Luft | 15. III. $5^h 45^m$ | 369,4 Ohm | In Luft |
| " 30 | 531,00 | | " 50 | 367,05 | |
| " 35 | 530,65 | | " 55 | 365,10 | |
| " 40 | 530,25 | | " 6 — | 363,40 | |
| In Kochsalzlösung bis: | | | In verdünnter Salzsäure bis: | | |
| " $6^h 25^m$ | 9,20 Ohm | In Luft | 15. III. $6^h 40^m$ | 7,87 Ohm | In Luft |
| " 30 | 9,17 | | " 45 | 7,87 | |

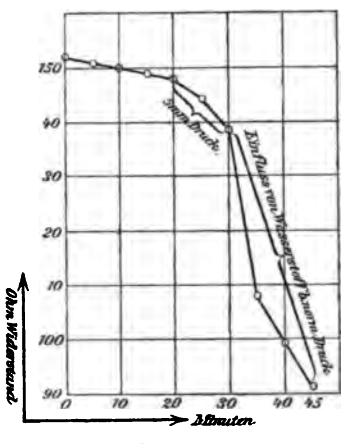
Beide Stäbe waren von den Flüssigkeiten ziemlich stark beschädigt worden,. indem sich kleine Teilchen der Silberbelegung ablösten; trotzdem zeigt sich diese starke Widerstandsabnahme.

Auch starke Ammoniakflüssigkeit bewirkt, wie ebenfalls auch Lüdtke fand, eine gleiche schnelle Abnahme des Widerstandes.

h) Einfluss von Gasen.

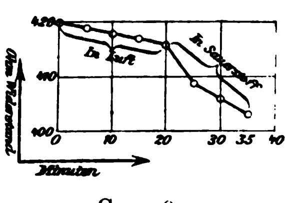
Da das Spiegelsilber auch in der gewöhnlichen Zimmerluft eine allmähliche Abnahme seines Widerstandes zeigt, während

doch die Luftfeuchtigkeit keinen merkbaren Einfluss ausübt, konnte man annehmen, dass vielleicht der Sauerstoff der Luft dies bewirke. Ich ersetzte daher die das Spiegelsilber umgebende Luft bei einigen Versuchen durch andere Gase. Zunächst wählte ich Wasserstoff. Dieser wurde in einem Kipp'schen Apparat aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt. Um den Wasserstoff in den Apparat zu bringen, der das Silberstäbchen enthielt, musste ich den letzteren erst auspumpen und liess dann erst den Wasserstoff einströmen. Die Curve 7 zeigt das Ergebnis des Versuches. Trotzdem auf 5 mm Quecksilberdruck ausgepumpt war, fand doch nachdem Eintritt des Wasserstoffgases ein plötzlicher bedeutend grösserer Sturz im Widerstande statt, sodass also der Wasserstoff noch stärker einwirkt, als diese schon ziemlich energisch wirkende Luftverdünnung.




Curve 7.

Als Gegensatz hierzu verwandte ich reinen Sauerstoff, der aus einer Sauerstoffbombe entnommen wurde. Ich liess ihn mittels einer Glasröhre in den Beobachtungsapparat unter geringem Druck am unteren Ende des zu beobachtenden Silberstäbchens eintreten und füllte das Gefäss so, indem ich dabei immer noch einen schwachen Sauerstoffstrom durch das Gefäss gehen liess. Es zeigte sich eine ähnliche, wenn auch nicht so starke Einwirkung wie beim Wasserstoff, wie man aus Curve 8 ersehen kann.




Curve 8.

Kohlensäure und Stickstoff üben keinen merkbaren Einfluss auf das Spiegelsilber aus, weder eine Abnahme noch eine Beschleunigung der Widerstandsabnahme findet statt. Es wäre also möglich, wenigstens einen Teil der zeitlichen Abnahme auf den Einfluss des Luftsauerstoffs zurückzuführen.

i) **Einfluss grosser Kälte.**

Der letzte Einfluss auf die Abnahme des elektrischen eitungsvermögens von Spiegelsilber, den ich beobachtete, ist er Einfluss grosser Kälte. Um diese einwirken zu lassen, tellte ich mein Beobachtungsgefäss in ein nicht zu weites, ber hohes Becherglas, und füllte dieses mit einer Kältemischung, ie ich durch Auflösung fester Kohlensäure in Aether erhielt. Das Resultat war folgendes. Es erfolgte zunächst eine plötzliche chnellere Abnahme des Widerstandes, dann aber — jedenfalls als die Kälte in dem Apparat erst voll zu wirken begann — war die Abnahme gehemmt. Nach Entfernung der Kältemischung und infolge dessen Erwärmung auf Zimmertemperatur ging die Abnahme des Widerstandes wieder vor sich. Die Versuche enthält die Tab. 18.

Tabelle 18.

| Stab a. | | | Stab b. | | | Stab c. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Versilbert 21. III. 1900 | | | Vers. 23. III. 1900 früh | | | Vers. 27. III. 1900 früh | | |
| 22. III. | | | 23. III. | | | 27. III. | | |
| 4h 20m | 59,9 Ohm | In Luft | 5h 45m | 325,0 Ohm | In Luft | 6h 40m | 421 Ohm | In Luft |
| 30 | 59,5 | | 50 | 321,5 | | 45 | 419,9 | |
| 40 | 59,1 | | 55 | 318,8 | | 50 | 418,8 | |
| 50 | 58,7 | | 6 — | 316,6 | | 55 | 416,2 | In der Kältemischung |
| 5 — | 57,9 | In der Kältemischung | 5 | 314,9 | | 7 — | 415,0 | |
| 10 | 57,6 | | 10 | 306,6 | In der Kältemischung | 5 | 413,7 | |
| 20 | 57,6 | | 15 | 305,9 | | 10 | 412,8 | |
| 30 | 57,6 | | 20 | 305,5 | | 15 | 412,8 | |
| 40 | 57,6 | | 25 | 305,5 | | 20 | 412,8 | |
| 50 | 57,6 | | 30 | 305,5 | | 25 | 412,8 | |
| 6 — | 57,6 | | | | | 30 | 412,8 | |
| 23. III. | | | | | | 28. III. | | |
| 10h 45m | 41,4 | In Luft | | | | 11h 5m | 263,4 | In Luft |

Die angewendete grosse Kälte scheint also einen ähnlichen Einfluss auf die Verwandlung des Spiegelsilbers in gewöhnliches Silber auszuüben, wie auf die meisten chemischen Vorgänge.

### 3. Folgerungen aus den erhaltenen Resultaten.

Gerade der letzte Versuch legt nahe, an eine chemische Umwandlung zu denken. Man könnte vielleicht annehmen, dass

niedere Oxydationsstufen des Silbers und ebenso Teile der reducirenden Substanzen in den Silberspiegel mit eingingen und so den grossen Anfangswiderstand verursachten. Ihre allmähliche Reduction bewirke dann die Abnahme des Widerstandes. Hierfür könnte auch die Thatsache sprechen, dass die energischer wirkenden Verfahren viel constanter wirkende Silberspiegel lieferten, als die langsamer reducirenden. Dieser Annahme steht aber die grosse Verschiedenheit der einwirkenden Mittel entgegen, die teilweise, wie z. B. der Sauerstoff, der Reduction eher hinderlich wären, sie jedenfalls kaum beschleunigen könnten.

Bedeutsam ist ausserdem die Verwandtschaft des Spiegelsilbers mit dem „colloidalen" Silber, das nach Carey Lea's[1]) Vorschriften zuerst durch Reduction dargestellt wurde. Es wird dies aus den colloidalen Lösungen durch Zusatz von Spuren von Säuren oder Salzen gefällt und ist getrocknet als „festes colloidales Silber" untersucht worden. Barus und Schneider[2]) bezeichnen es als vollkommenen Isolator. Oberbeck[3]) hat es genauer untersucht und ähnliche Veränderungen seines Leitungswiderstandes infolge der meisten Einwirkungen gefunden, die auch auf das Spiegelsilber einen Einfluss besitzen. Nur sind naturgemäss die Widerstände sehr viel grösser. Beachtenswert ist auch noch der Umstand, auf den schon Lüdtke hinweist, dass das eine Verfahren Carey Lea's Seignettesalz, Ferrosulfat und Silbernitrat anwendet, also mit Ausnahme des Ferrosulfates dieselben Chemikalien, wie das Böttger'sche Verfahren. Es ist demnach wohl als ziemlich sicher anzunehmen, dass in dem Böttger'schen Spiegelsilber „colloidales", oder vielleicht besser, in Wernicke's Sinne bezeichnet, „moleculares" Silber enthalten ist, das den grossen Anfangswiderstand und seine Abnahme bedingt. Da aber die Widerstände des Spiegelsilbers bedeutend kleiner sind, als die des „festen colloidalen" Silbers, so muss man in dem Spiegelsilber wohl auch normales Silber zugleich annehmen. Und dies findet wohl bei allen Versilberungsverfahren statt. Je nachdem die Wirkung des einen oder anderen Zustandes überwiegt, gestaltet sich die Gesamteigenschaft des Spiegelsilbers mehr

1) Carey Lea, American Journ. of Science **37.** p. 122. 1889.
2) C. Barus u. F. Schneider, Wied. Ann. **48.** p. 327. 1893.
3) A. Oberbeck, Wied. Ann. **46.** p. 256. 1892; **47.** p. 353. 1892.

ach denen des molecularen oder denen des normalen Silbers n. Dabei modificirt sich aber auch das Aussehen, wenn an von eventuellen Verunreinigungen absieht. Deshalb eine Menge verschiedener, wenn auch verwandter Modificationen les Silbers anzunehmen, wie es Lüdtke und Oberbeck thun. scheint mir unnötig, auch unwahrscheinlich zu sein. — Ich stelle mir den Vorgang bei der Reduction so vor: Zunächst werden aus den kleinsten Teilchen der ammoniakalischen Silberlösung ebenfalls die kleinsten Teilchen Silber reducirt, also eventuell Molecüle, und diese setzen sich an dem Glas fest, so eine immerhin zusammenhängende Schicht bildend. Dann aber. nach einmal erfolgtem Beginn der Reduction, fängt diese an energischer zu wirken, die reducirten Teilchen können sich nun zu grösseren Partikeln zusammenballen (eventuell auch könnten kleine Krystalle entstehen), die sich dann als gewöhnliches Silber, als das normale metallische, an das Glas bez. die zuerst niedergeschlagene Schicht ansetzen. Für diese Annahme spricht auch der Umstand, dass unter Erwärmen bez. Kochen hergestellte Silberspiegel, wie Lüdtke fand, constant bleiben und auch ganz das Aussehen gewöhnlichen Silbers zeigen. Gerade aber das Kochen benutzt man ja bekanntlich dazu, Niederschäge zusammen zu ballen, gewissermaassen zu coaguliren.

Das Spiegelsilber ist demgemäss ein Gemisch der beiden Erscheinungsformen des Silbers: die eine derselben, die moleculare, glaube ich bei allen angewendeten Verfahren als die zuerst auftretende nachgewiesen zu haben, die andere ist zur Erklärung des immerhin noch beträchtlichen Leitvermögens anzunehmen. Das moleculare Silber befindet sich nun von selbst in dem Bestreben, sich zu gewöhnlichem Silber umzuwandeln; Störungen in der Umgebung, die auf das Silber einwirken, geben infolge dessen einen erneuten Anstoss, eventuell auch bessere Bedingungen für diese Umwandlung.

Hiernach können auch die Spiegel, die Vincent benutzte. noch nicht ihren Endwiderstand, vor allem keinen normalen erreicht haben. Auch bei meinen Spiegeln war dies nach langer Einwirkung der stärksten Mittel nicht der Fall, obwohl der Widerstand constant schien.

Durch Wägung wurde die Dicke eines Silberspiegels bestimmt, der daraus berechnete Widerstand war 0,746 Ohm.

der gefundene 2,42 Ohm. An einem ebenen Glasspiegel, der 11 Monate gelegen hatte, wurde optisch nach Wiener die Dicke bestimmt, der hieraus berechnete Widerstand war 4,7 Ohm, der gefundene Wert 6,3 Ohm.

## III. Die Phasenänderung bei der Reflexion an Silberspiegeln.

Herr Prof. Wiener schlug mir noch vor, um über die Eigenschaften des Spiegelsilbers eventuell noch weitere Aufschlüsse zu erlangen, die Phasenänderung bei der Reflexion an demselben zu bestimmen und deren Abhängigkeit von der Umwandlung des Spiegelsilbers aufzusuchen. Zu dieser Bestimmung benutzte ich die Methode von Wernicke[1]), indem ich nach dem Vorgange von Wiener Glimmerblättchen verwendete, auf denen das Silber nach oben abgeschieden wurde. Die Glimmerblättchen wurden zunächst auf gleichmässige Dicke durch Beobachtung des Verlaufes der Interferenzstreifen mittels eines Spectrometers untersucht. Zur Versilberung benutzte ich sowohl das Böttger'sche als das Wernicke'sche Verfahren, um die beiden am meisten verschiedenen Methoden zu prüfen. Es wurden also verschiedene Silberschichten auf Glimmerblättchen niedergeschlagen, dann die eine Hälfte der Belegung wieder mittels eines Holzstäbchens entfernt und eine möglichst scharfe Begrenzung hergestellt. Alsdann wurden die Blättchen möglichst frisch in dem Spectralapparat betrachtet. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie sie C. Sharp[2]) in seiner Arbeit: „Neue Methode zur Dickenbestimmung dünner Blättchen" angiebt. Für die gütige Ueberlassung seines Apparates bin ich Herrn Sharp zu Danke verpflichtet.

Nachdem nun eine hinreichende Anzahl Interferenzstreifen bez. ihre Verschiebungen in beiden Feldern gemessen waren, wurde das Glimmerblättchen längere Zeit auf ca. 160° erhitzt und dann von neuem die Phasendifferenz gemessen. —

Zunächst untersuchte ich Glimmerblättchen, auf denen Silberspiegel nach Böttger'schem Verfahren niedergeschlagen waren. Diese ergaben mir trotz ihrer verschiedenen Dicken fast alle analoge Resultate. Nenne ich nämlich der Einfach-

1) W. Wernicke, Pogg. Ann. **159.** p. 210. 1876.

2) C. Sharp, Ann. d. Phys. **3.** p. 217. 1900.

heit halber die Interferenzen an der Grenze Glimmer–Silber: Silberinterferenzen, die an der Grenze Glimmer–Luft: Luftinterferenzen und bezeichne die Verschiebung der Silberinterferenzen gegen die Luftinterferenzen nach dem violetten Ende des Spectrums zu mit $+\delta_r$, in Streifenbreiten gemessen, so zeigte sich allgemein nach der Erwärmung eine Abnahme der $\delta_r$ gegen vorher. Ich gebe vier erhaltene Resultate an.

Tabelle A.

| Silberspiegel | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Dicke derselben | ca. 12 $\mu\mu$ | 130 $\mu\mu$ | 35 $\mu\mu$ | 50 $\mu\mu$ |
| $\delta_r$ vor dem Erwärmen | 0,376 | 0,325 | 0,347 | 0,337 |
| $\delta_r$ nach dem Erwärmen | 0,331 | 0,320 | 0,328 | 0,314 |

Die $\delta_r$ sind Mittelwerte aus mehreren Beobachtungen. Mit Ausnahme eines dickeren Spiegels zeigten auch die nach dem Wernicke'schen Verfahren hergestellten Silberspiegel ähnliches Verhalten, wie Tab. B erkennen lässt.

Tabelle B.

| Silberspiegel | I | II |
|---|---|---|
| Dicke derselben | ca. 20 $\mu\mu$ | 185 $\mu\mu$ |
| $\delta_r$ vor dem Erwärmen | 0,364 | 0,322 |
| $\delta_r$ nach dem Erwärmen | 0,327 | 0,322 |

Es erscheint also auch nach diesen Untersuchungen das Spiegelsilber zunächst nicht als normales Silber, in das es erst durch die Erwärmung überführt wird. Natürlich bewirken dies auch die übrigen Einflüsse, wenn auch nicht so rasch. Auch hiernach bestätigt sich in gewisser Weise das Resultat, dass das Spiegelsilber, wenigstens zu einem Teile, aus molecularem, von dem eigentlichen metallischen Silber verschiedenem Silber besteht.

### Ergebnisse.

Wenn ich die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit noch einmal zusammenfasse, so sind dies folgende:

1. Das Spiegelsilber *aller* Versilberungsverfahren ist zusammengesetzt aus molecularem und normalem Silber und zwar

ist das moleculare Silber vornehmlich in der dem versilberten Gegenstand zunächstliegenden Schicht enthalten.

2. Das moleculare Silber verhält sich weniger metallisch als das normale, daher haben frische Silberspiegel *aller* Verfahren, wenigstens wenn sie hinreichend dünn sind, sodass das moleculare Silber in ihnen das normale Silber überwiegt, einen grossen Anfangswiderstand, und eine Phasendifferenz bei der Reflexion an ihnen tritt ein, die der nichtmetallischer Körper näher kommt.

3. Das moleculare Silber und das normale bilden in den Silberspiegeln eine cohärente Schicht, daher sind die Silberspiegel nicht wie Metallpulver als Cohärer für elektrische Wellen zu benutzen und zeigen auch nicht die Neugschwender'sche Erscheinung.

4. Die Widerstandsabnahme des Spiegelsilbers ist eine Folge der Umwandlung molecularen in normalen Silbers und diese letztere wird teils mehr, teils weniger beschleunigt durch die mannigfachsten Einflüsse.

Bisher bekannt war noch nicht der Einfluss der Druckverminderung, von destillirtem Wasser und absolutem Alkohol, sowie von Sauerstoff- und Wasserstoffgas.

Richtig gestellt wurde die Behauptung, dass das Licht eine grosse Beschleunigung hervorrufe. Die gefundene Beschleunigung ist höchst wahrscheinlich nur eine Wärmewirkung, wie auch das negative Resultat der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen zeigt.

5. Einen hemmenden Einfluss auf diese Umwandlung übt nicht nur, wie bisher gefunden, eine Aufbewahrung in Silbernitrat aus, sondern auch grosse Kälte, wie sie durch das Kältegemisch von fester Kohlensäure in Aether erzeugt wurde.

Zum Schluss erfülle ich noch die angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Drude für die Anregung zu dieser Arbeit und den mannigfachen Beistand bei derselben meinen besten Dank abzustatten; nicht minder bin ich auch Herrn Prof. Wiener für seine gütige Unterstützung zu vielem Danke verpflichtet.

(Eingegangen 12. Februar 1901.)

## .1. *Ueber einen neuen Versuch zur Dynamik;* *von V. v. Niesiolowski-Gawin.*

Im Jahre 1868 hat Emsmann in diesen Annalen[1]) den kannten, von Kommerell in Tübingen herrührenden Verch mitgeteilt.

Kürzlich machte mich nun Hr. Wilhelm Kress in Wien f einen von ihm bereits 1882 ohne Kenntnis des Komerell'schen Versuches gebauten Apparat aufmerksam, der ch als ein interessanter Specialfall, bez. als eine Erweiterung s Kommerell'schen Versuches erweist und vielleicht deslb verdient, hier besprochen zu werden.

Den Ausgangspunkt der folgenden Beschreibung des Appaites von Kress möge der Kürze wegen Kommerell's Verich bilden.

Auf der vollkommen rauhen, unter dem Winkel $\alpha$ zum orizont geneigten Ebene $AB$ werde eine Spule mittels einer n ihre Axe gewundenen und it dem einen Ende daran efestigten Schnur, in der aus ig. 1 ersichtlichen Art, mit r Kraft $P$ parallel $AB$ beegt.

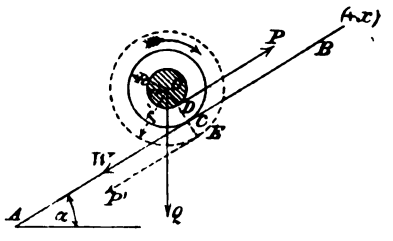


Fig. 1.

Es sei $Q$ das Gewicht, $m$ e Masse der Spule, $J$ ihr rägheitsmoment, bezogen auf e Axe $O$, $r$ der Halbmesser des Spulenkörpers, $R$ jener der iden Scheiben, $\beta$ der Drehungswinkel in der Zeit $t$ und $W$ r Reibungswiderstand, gross genug, um Gleiten zu verhindern. er Weg $x$ werde von $A$ gegen $B$ gemessen. Dann ist die ntretende Bewegung beschrieben durch die Gleichungen:

$$m\frac{d^2 x}{d t^2} = P - W - Q \sin \alpha, \tag{1}$$

$$J\frac{d^2 \beta}{d t^2} = W R - P r. \tag{2}$$

1) Emsmann, Pogg. Ann. 133. p. 510. 1868.

Bedenkt man, dass zufolge der Voraussetzung von R
ohne Gleiten

$$(3) \qquad x = R\beta$$

sein muss, also

$$\frac{d^2\beta}{dt^2} = \frac{1}{R}\frac{d^2x}{dt^2},$$

so folgt durch Elimination von $W$ zwischen (1) und (2):

$$(4) \qquad m\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{R}{R^2+i^2}\{P(R-r) - RQ\sin\alpha\},$$

wo mit $i^2 = J/m$ der Trägheitshalbmesser $i$ der Spule b
lich der Axe $O$ eingeführt ist.

Die Spule rollt sonach hinauf, befindet sich im Gl
gewicht, oder rollt herab, je nachdem

$$P(R-r) \gtreqless RQ\sin\alpha.$$

Dabei ist die Reibung bestimmt durch

$$W = \frac{1}{R^2+i^2}\{(Rr+i^2)P - i^2Q\sin\alpha\}.$$

Bedeutet $\varrho$ den Reibungswinkel, so ist für den Gl
gewichtsfall

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{R-r}{r}\operatorname{tg}\varrho$$

und es tritt Gleiten ein, sobald

$$\operatorname{tg}\alpha > \frac{R-r}{r}\operatorname{tg}\varrho.$$

Man bemerkt ferner, dass für $r > R$ das Aufwärts
nur durch eine Kraft bewirkt werden kann, die nach ab
wirkt ($r'$, $P'$). In diesem Falle hätte man sich den Ve
so ausgeführt zu denken, dass ein in seiner Höhenmitt
einer kreisrunden Scheibe grösseren Durchmessers verse
Cylinder auf ein geneigtes Geleise aufgelegt wird. Die Sc
nimmt in einer Nut die Schnur auf und findet zwische
beiden Schienen Platz.

Der Apparat von Kress (Fig. 2) hat nun diese
nur trägt der Cylinder noch eine Nut, sodass beide
$r < R$ und $r' > R$ sich realisiren lassen. Dabei wird die Sc
$AB$ auf eine horizontale Unterlage gelegt und darau

Walze, nachdem vorher eine bei $M$ bez. $M'$ befestigte Schnur $MN$ um die eine der Nuten derart geschlungen wurde, dass sie etwa von der bei $N$ ($N'$) anziehenden Hand horizontal gespannt werden kann.

Verschiebt man nun die Schiene mit der anderen Hand der Länge nach, so rollt die Walze der Schiene entgegen oder ihr voraus, je nachdem die Schnur in die Nut vom Halbmesser $r < R$ oder $r' > R$ gelegt war. Ist aber die Reibung der Schnur an der Walze gross genug, so kann man sie auch

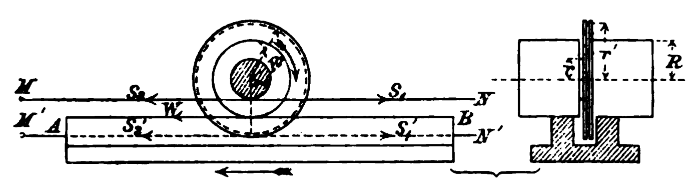



Fig. 2.

um die Walze selbst schlingen ($r'' = R$), worauf letztere beim Verschieben der Schiene an Ort und Stelle bleibt und die rollende Reibung in gleitende übergeht.

Die Bedingungen des Zustandekommens dieser drei, anfangs überraschend wirkenden Erscheinungen lassen sich durch eine einfache kinematische Betrachtung überblicken, wenn man auf das Rollen ohne Gleiten auf Schiene und Schnur zugleich achtet. Sie ergeben sich aber ebenso leicht durch Specialisirung des Kommerell'schen Versuches für $\alpha = 0$.

Bezeichnet man die Schnurspannungen mit $S_1$, $S_2$ und setzt ihre Differenz $S_1 - S_2 = P$, so sind die Bewegungsgleichungen der Kress'schen Walze:

$$m \frac{d^2 x}{d t^2} = P - W, \tag{5}$$

$$J \frac{d^2 \beta}{d t^2} = W R - P r. \tag{6}$$

Ferner wird mit $x = R\beta$ durch Elimination von $W$

$$m \frac{d^2 x}{d t^2} = R \frac{R - r}{R^2 + i^2} P. \tag{7}$$

Dabei ist

$$W = \frac{R r + i^2}{R^2 + i^2} P = \mu m g,$$

wenn $\mu$ den Reibungscoefficienten und $g$ die Beschleunigung der Schwere bedeutet, also auch

$$\frac{d^2 x}{d t^2} = \mu R \frac{R - r}{R r + i^2} g. \tag{8}$$

Es erfolgt sonach bei Bewegung der Schiene, Entgegenrollen, Stillstand oder Vorausrollen der Walze, je nachdem $R \gtreqless r$ ist.

Hr. Kress construirte diesen Apparat zur Illustration einer Idee, die er sich 1882 patentiren liess. Es ist dies ein eigentümlich gebautes, von ihm „Hydropede“ genanntes Kettenschiff, das durch die Wasserkraft des Stromes nicht nur gegen den Strom, sondern auch in der Stromrichtung, den Strom überholend, getrieben werden soll.

Denkt man sich nämlich in dem beschriebenen Experiment den Reibungswiderstand durch den auf Schaufelräder eines Schiffes wirkenden Wasserwiderstand ersetzt und auf der Welle der Wasserräder ein entsprechend verankertes Seil befestigt, so leuchtet die Realisirbarkeit der Kress'schen Idee ein, wenn man nur der Welle jeweils verschiedene Durchmesser giebt.

Der Apparat von Kress ist aus Holz erzeugt und hat folgende Dimensionen: $R = 4$ cm, $r = 3$ cm, $r' = 6$ cm, Länge der Walze 15 cm, Breite der Nut und Dicke der Scheibe je 0,5 cm.

Er kann ohne weiteres auch zur Ausführung des Kommerell'schen Versuches benutzt werden.

Wien, im März 1901.

(Eingegangen 11. März 1901.)

## 12. *Ueber das Verhalten flüssiger Dielektrica beim Durchgange eines elektrischen Stromes;* von Egon v. Schweidler.

(Zweite Mitteilung.)

Die in meiner ersten Mitteilung[1]) über den gleichen Gegenstand beschriebenen Versuche, die ich an Toluol angestellt hatte, wurden mittels der gleichen Versuchsanordnung an einigen anderen schlechtleitenden Flüssigkeiten wiederholt, wobei sich qualitativ dieselben Resultate ergaben. Käuflich reines Benzol und gewöhnliches Petroleum besassen eine Leitfähigkeit von derselben Grössenordnung wie Toluol und zeigten wie dieses folgende Erscheinungen: Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit infolge des Stromdurchganges („Ermüdung"), Wiederanwachsen der Leitfähigkeit bei Unterbrechen des Stromes („Erholung"), starke Verminderung des Widerstandes bei Umkehrung der Stromrichtung, Nichtproportionalität der Stromstärke und der elektromotorischen Kraft, endlich Fehlen einer messbaren elektromotorischen Gegenkraft durch Polarisation. Chemisch reines Hexan (von E. Merck bezogen) und gewöhnliches Benzin (als Fleckenwasser im Handel erhältlich) besassen eine bedeutend geringere Leitfähigkeit, sodass die angewandte galvanometrische Messungsmethode zu unempfindlich war. Bei der grössten zur Verfügung stehenden Spannung (400 Volt) war eben noch ein Ausschlag ablesbar und es konnte die rasch vorübergehende Erhöhung der Stromintensität beim Commutiren der Stromrichtung constatirt werden.

Was die Abhängigkeit der Stromstärke $i$ von der elektromotorischen Kraft $E$ betrifft, habe ich in der ersten Mitteilung darauf hingewiesen, dass dieselbe durch die zeitlichen Veränderungen von $i$ beeinflusst ist, dass sich aber ergiebt, dass $i$ langsamer wächst als $E$, wenn man jene Werte von $i$ benutzt, welche bei längerer Einwirkung einer bestimmten elektromotorischen Kraft sich herstellen. Insbesondere bei Petroleum liess sich diese Abhängigkeit sehr gut verfolgen und ziemlich

1) E. v. Schweidler, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (IIa) **109.** p. 964. 1900; Ann. d. Phys. **4.** p. 307. 1901.

genau durch Zahlenwerte quantitativ darstellen. Nachdem nämlich die anfängliche grössere Leitfähigkeit infolge des Stromdurchganges im Verlauf von einer $^1/_2$ Stunde um ungefähr 30 Proc. herabgedrückt worden war, zeigte sich die Stromintensität bei constanter elektromotorischer Kraft zeitlich ziemlich constant. Bei einer Veränderung der elektromotorischen Kraft hatte die Stromstärke $i$ von dem neuen Anfangswerte an einen abnehmenden Gang, wenn $E$ vergrössert, einen zunehmenden, wenn $E$ verkleinert worden war. Diese Veränderungen geschahen ziemlich rasch, sodass nach einigen Minuten bei jedem Werte von $E$ ein constanter Wert von $i$ gefunden wurde, unabhängig von der Grösse und Reihenfolge der Schritte, in denen $E$ variirt wurde. Folgende Tabelle giebt ein Zahlenbeispiel einer derartigen Versuchsreihe; die untersuchte Petroleumprobe erfüllte den Zwischenraum zwischen zwei parallelen Messingplatten von 10,2 cm Durchmesser und 3,1 mm Distanz; $E$ ist in Volt, $i$ in $10^{-10}$ Amp. angegeben.

| $E$ | $i$ | $E$ | $i$ |
|---|---|---|---|
| 5 | 8 | 100 | 91 |
| 10 | 17 | 300 | 218 |
| 15 | 21 | 400 | 276 |
| 50 | 55 | | |

Ich habe in meiner ersten Mitteilung die Frage offen gelassen, ob die Leitfähigkeit dieser schlechtleitenden Dielektrica und ihr dem Ohm'schen Gesetze nicht entsprechendes Verhalten durch Verunreinigungen bedingt sei, oder auch bei reinen Substanzen gefunden werden könne, also von einer geringen Dissociation derselben herrühre. Einige Versuche bezüglich dieser Frage haben folgende Resultate ergeben:

Geringe Beimischungen eines flüssigen oder löslichen festen Körpers zu der untersuchten Substanz (z. B. Vermischung einer kleinen Menge Toluol oder Benzin mit Benzol. Lösung von Campher oder Paraffin in Toluol oder Benzin) haben keinen merklichen Einfluss auf das Leitvermögen des Lösungsmittels. Ebenso haben suspendirte Teilchen eines unlöslichen pulverförmigen Körpers keinen wesentlichen Einfluss, wie ich durch Zusatz von trockenem Lycopodium oder von Schlemmkreide zu Petroleum, Benzol und Benzin fand. Hingegen zeigte sich bei

Benzol und Toluol ein langsames Anwachsen der Leitfähigkeit, wenn die Flüssigkeit tagelang in einem offenen Gefässe aufbewahrt wurde, ferner ein rapides Ansteigen der Leitfähigkeit durch Behauchen der Flüssigkeitsoberfläche. Endlich wurde bei Benzol durch einmaliges Destilliren über Natrium der ursprüngliche Wert der Leitfähigkeit auf $^1/_5$ vermindert. Es scheint also die Leitfähigkeit wesentlich durch einen geringen Wassergehalt bedingt zu sein.

Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über das Leitvermögen der von mir untersuchten Substanzen, wobei der Wert desselben nach länger dauerndem Stromdurchgang und bei mittlerer elektrischer Feldintensität zu Grunde gelegt ist.

| Substanz | $K$ in $\Omega^{-1}$ cm$^{-1}$ | Substanz | $K$ in $\Omega^{-1}$ cm$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| Toluol | $6 . 10^{-13}$ | Petroleum | $3 . 10^{-13}$ |
| Benzol | $2-3 . 10^{-13}$ | Benzin | $3 . 10^{-15}$ |
| „ (destillirt) | $6 . 10^{-14}$ | Hexan | $4 . 10^{-16}$ |

Diese Untersuchungen waren im wesentlichen abgeschlossen, als ich von Hrn. Warburg eine freundliche Mitteilung erhielt, die auf seine Abhandlung „Ueber Leitung und Convection“[1]), sowie auf eine Arbeit von Hrn. Reich[2]) hinwies (vgl. die Bemerkung[3]) des Hrn. Warburg). In der erstgenannten Abhandlung werden die Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze bei schlechtleitenden Flüssigkeiten durch die Verunreinigung solcher Substanzen mit geringen Mengen besser leitender Elektrolyte erklärt. Diese Arbeit war mir leider entgangen, da sie sich mir bei flüchtiger Durchsicht auf Flüssigkeiten wesentlich anderer Natur als die von mir untersuchten zu beziehen schien. Diese Messungen wurden nämlich an Xylol-Anilinmischungen und an Amylalkohol angestellt, Substanzen, deren Leitvermögen bedeutend grösser ist als das von Toluol etc. Ich habe dabei übersehen, dass Hr. Warburg seine an diesen Flüssigkeiten erhaltenen Resultate vermutungsweise auch für sehr schlecht leitende Dielektrica gültig annimmt; die Richtigkeit dieser Anschauung dürfte durch meine Messungen ziemlich sicher gestellt sein. Ich möchte hier noch bemerken,

1) E. Warburg, Wied. Ann. 54. p. 396. 1895.

2) M. Reich, Inaug.-Diss., Berlin 1900.

3) E. Warburg, Ann. d. Phys. 4. p. 648. 1901.

dass Hr. Warburg, der unsymmetrische Elektroden verwendet eine Veränderung des Leitvermögens durch den Stromdurchga im entgegengesetzten Sinne an den beiden Elektroden beobac tete, z. B. eine Erhöhung desselben an der Anode, eine E niedrigung an der Kathode oder umgekehrt je nach der Natur d Flüssigkeit. Diese Erscheinung, die sich durch einen verschi denen Wert des Widerstandes der Flüssigkeit für entgegengesetzt Stromrichtung auch nach langer Stromdauer bemerklich macht konnte bei meiner Versuchsanordnung nicht beobachtet werde da bei mir die Elektroden symmetrisch waren, und der Endwer der Stromstärke für beide Richtungen der gleiche war. Nachträg lich angestellte Versuche mit unsymmetrischen Elektroden (Kuge in Hohlcylinder, Spitze und Platte) ergaben kein sichere Resultat. Eine „elektrische Reinigung" der Substanzen durch den Stromdurchgang, die unter Erhöhung des specifischen Widerstandes der Flüssigkeit die Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze zum Verschwinden bringt, wie es Hr. Reich[1] an Anilin, Chloroform, Aceton und Aethylenbromid mit Erfolg versucht hat, gelang mir nicht; allerdings standen mir auch nur bedeutend kleinere Potentialdifferenzen zur Verfügung.

Im Anschlusse will ich noch kurz einen Versuch mit negativem Erfolge erwähnen, der das thermoelektrische Verhalten der schlechtleitenden Flüssigkeiten betraf: Die obere der beiden horizontal liegenden Elektrodenplatten, die durch Glasstückchen voneinander isolirt waren, wurde herausgenommen, auf ca. 100° erwärmt und dann rasch wieder eingesetzt, sodass wenigstens Bruchteile einer Minute lang zwischen den Elektroden eine Temperaturdifferenz von ca. 30—40° C bestand. Ein Strom konnte im Galvanometer nicht abgelesen werden, woraus folgt, dass eine eventuell vorhandene thermoelektrische Kraft kleiner als 1 Volt war. Aus den Formeln für die Berechnung thermoelektrischer Kräfte aus der elektrischen und der Wärmeleitfähigkeit, wie sie Hr. Liebenow[2]) auch für Isolatoren und Gase gültig annimmt, würde ein Wert von einigen Tausend Volt folgen.

Wien. Physik.-chem. Institut der Universität, April 1901.

1) l. c.

2) C. Liebenow, Wied. Ann. 68. p. 323. 1899.

(Eingegangen 5. April 1901.)

## 3. *Stroboskopische Methoden zur Bestimmung der Wechselzahl und der Schlüpfung; von G. Benischke.*

Vor kurzem beschrieb Hr. Samojloff[1]) eine Methode zur stimmung der Wechselzahl von Wechselströmen, welche auf : Beleuchtung einer stroboskopischen Scheibe aus dem beffenden Netze beruht. Diese Methode habe ich bereits in r Sitzung des Elektrotechnischen Vereins am 20. December 98 vorgetragen und dabei einen Apparat gezeigt, welcher Umdrehungen der stroboskopischen Scheibe leicht zu regueu und zu zählen gestattet.[2]) Es ist ein kleiner Gleichommotor von der Art, wie sie zu Zimmerventilatoren verndet werden, mit zwei Regulirwiderständen, von denen der ie zur groben, der andere zur feinen Regulirung der Umehungen dient. Das eine Ende der Axe des Motors hat ie Schnecke, in welche mittels eines Handhebels das Zahnl eines Zählwerkes ein- und ausgerückt werden kann, sodass Umdrehungszahl während einer gewissen Zeit unmittelbar gelesen werden kann. Auf das andere Ende der Axe können schiedene stroboskopische Scheiben aufgesetzt werden.

Die Beleuchtung einer stroboskopischen Scheibe kann auch genauen und bequemen Bestimmung der Schlüpfung eines ehstrommotors verwendet werden. Man setzt eine solche ieibe auf die Axe des betreffenden Motors und beleuchtet aus dem Stromkreise, an welchen der Motor angeschlossen ist. Vorübergänge der schwarzen Segmente der stroboskopischen ieibe an irgend einem festen Punkte stehen in einem einhen Verhältnis zur Schlüpfung des Motors. Dieses Verltnis hängt ab von der Anzahl der Segmente und der Polal des Motors.

Wenn die Stromquelle gross genug ist, so verwendet man r Beleuchtung am besten eine Bogenlampe, weil man danr

1) A. Samojloff, Ann. d. Phys. 3. p. 353. 1900.
2) G. Benischke, Elektrotechn. Zeitschr. 20. n

auch bei vollem Tageslicht die Beobachtung ausführen kan
Will man eine Glühlampe verwenden, so muss man etwas ab-
dunkeln. Hr. Samojloff behauptet zwar, dass man mit eine
Glühlampe auch bei Tageslicht die stroboskopische Erscheinun
beobachten kann, giebt aber nicht an, bei welcher Wechsel-
zahl er sie wirklich beobachtet hat. Denn bei den in de
Technik üblichen Wechselzahlen von 80 und darüber ist e
nicht möglich, diese Erscheinung mit einer Glühlampe be
Tageslicht so wahrzunehmen, dass man zählen kann. Man mu
dann, wenn es nicht möglich ist abzudunkeln oder eine Bogen-
lampe zu verwenden, durch eine durchbrochene stroboskopische
Scheibe einen dünnen Wasserstrahl beobachten, der aus eine
Gefässe fliesst, welches von einem Eisenstab getragen wird.
Vor diesem Eisenstabe wird ein an dem betreffenden Strom-
kreise angeschlossener Wechselstrom-Elektromagnet aufgestellt.
Bei richtiger Einstellung, die ausprobirt werden muss, wir
der Strahl in Tropfen aufgelöst, deren Anzahl gleich ist de
Wechselzahl des Stromes. Man stellt nun die Umdrehungs-
geschwindigkeit der Scheibe so ein, dass man die einzelne
Tropfen stillstehend zu erblicken scheint. Eine nähere Be-
schreibung und Abbildung dieses Apparates findet sich an de
citirten Stelle. Dieser Apparat mit durchbrochener Scheibe
kann sehr zweckmässig auch dazu benutzt werden, die Um-
drehungszahl kleiner Motoren zu bestimmen, welche die An-
setzung eines Tourenzählers nicht gestatten.

(Eingegangen 28. März 1901.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



# ANNALEN

DER

# PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 5. HEFT 3.

DER GANZEN REIHE 310. BANDES 3. HEFT.



UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT EINER TAFEL.




LEIPZIG, 1901.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

# Inhalt.



---

Manuscripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Dr**
zu senden. Seine Adresse ist **Giessen,** Nahrungsberg 8.

Es wird gebeten, die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern un
den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nich
überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung
Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das M
script selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in
Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht g
anzugeben, wo sie hingehören.

**Citate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscr
(nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschr

1901. № 7.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 5.

# 1. *Ueber den Durchgang elektrischer Wellen durch Resonatorensysteme;*

*von E. Aschkinass und Cl. Schaefer.*

Löst man eine Substanz, welche das Licht innerhalb eines eng begrenzten Spectralgebietes stark absorbirt, in verschiedenen farblosen Flüssigkeiten, so variirt die Lage ihres Absorptionsstreifens in vielen Fällen nach einer bestimmten Gesetzmässigkeit, die in der sogenannten Kundt'schen Regel ihren Ausdruck findet. Dieselbe sagt aus, dass das Absorptionsgebiet um so weiter nach dem roten Ende des Spectrums verschoben wird, je grösser das Brechungs- und das Dispersionsvermögen des Lösungsmittels ist.[1]) Als „Brechungs- und Dispersionsvermögen" bezeichnet Kundt die Constanten $a$ bez. $b$ in der Dispersionsformel

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2},$$

worin $n$ den Brechungsexponenten, $\lambda$ die Wellenlänge bedeutet. Nicht selten steht die Kundt'sche Regel freilich im Widerspruch mit den Thatsachen[2]); immerhin lehren insbesondere Kundt's eigene Beobachtungen, dass für eine beträchtliche Reihe von Substanzen die genannte Beziehung im grossen und ganzen Gültigkeit besitzt. Nach Stenger[3]) dürfte sie in allen denjenigen Fällen zutreffen, in welchen bei dem Process der Lösung keine Aenderung der „physikalischen Molekel" eintritt.[4])

Die Frage, ob die Grösse der Brechung *oder* diejenige der Dispersion (oder beide?) für die Verschiebung der Streifen

1) A. Kundt, Pogg. Ann. Jubelbd., p. 615. 1874; Wied. Ann. 4. p. 34. 1878.

2) Vgl. z. B. H. W. Vogel, Berliner Monatsber. Jahrg. 1878. p. 409.

3) F. Stenger, Wied. Ann. 33. p. 577. 1888.

4) Selbstverständlich muss bei der Würdigung der Kundt'schen Regel von den Fällen gänzlich abgesehen werden, in welchen mit dem Lösungsvorgang chemische Umsetzungen verknüpft sind.

maassgebend sei, musste Kundt noch unbeantwortet lassen, da von den untersuchten Lösungsmitteln dasjenige mit merklich höherem Brechungsvermögen auch gleichzeitig die stärkere Dispersion besass. Es liesse sich über diesen Punkt vielleicht einige Klarheit gewinnen durch Untersuchungen in solchen (ultraroten) Spectralgebieten, in denen die zu benutzenden Substanzen keine nennenswerte Dispersion aufweisen. Bekanntlich ist auch im Gebiete der Hertz'schen Schwingungen für die allermeisten Substanzen eine Veränderlichkeit des Brechungsexponenten mit der Wellenlänge nicht mehr zu constatiren. Hier würde also die Kundt'sche Regel, falls sie noch zuträfe, eine Verschiebung lediglich nach Maassgabe des Brechungsexponenten des Lösungsmittels bedingen. Im Bereiche dieser langsamen elektromagnetischen Schwingungen weisen allerdings die Körper keine Absorptionen auf, die sich nur über ein mässiges Intervall von Wellenlängen erstrecken, sodass Absorptions*streifen* gewöhnlicher Substanzen dort überhaupt nicht vorhanden sind. Man kann jedoch künstliche Medien herstellen, die bezüglich ihrer Durchlässigkeit (und Reflexion) für elektrische Wellen solche selectiven Eigenschaften besitzen.

Nach den Beobachtungen von Hrn. A. Garbasso[1]) lässt nämlich ein System von Resonatoren die von einem Hertz'schen Erreger ausgesandte Strahlung in um so geringerem Maasse hindurch, je besser ihre Eigenperiode mit derjenigen der ankommenden Wellen (oder richtiger mit der Schwingungsdauer des zur Beobachtung dienenden Empfängers) übereinstimmt. Befestigt man also z. B. auf einer Glasplatte eine Anzahl gleichartiger, parallel angeordneter Metallstreifen, so verhält sich ein solches Gebilde gegen elektrische Schwingungen gerade wie ein Körper mit Oberflächenfarben gegen sichtbares Licht. Wie von Garbasso und dem einen von uns gezeigt worden ist[2]), kann man an derartigen Resonatorensystemen, wenn man sie in drei Dimensionen aufbaut, sogar eine prismatische Brechung und Dispersion der Strahlen elektrischer Kraft nachweisen.

Die Schwingungsdauer eines elektrischen Resonators ist nun bekanntlich proportional der Wurzel aus der Dielectricitäts-

1) A. Garbasso, Atti Acc. di Torino **28.** 1893.
2) A. Garbasso u. E. Aschkinass, Wied. Ann. **53.** p. 534. 1894

constanten $K$ des umgebenden Mediums. Nennen wir demnach $T$ die Periode desselben in Luft, $T'$ diejenige, die er innerhalb eines anderen Dielektricums besitzt, und $n = \sqrt{K}$ den elektrischen Brechungsexponent dieses letzteren, so ist

$$\frac{T'}{T} = n.$$

Bringen wir also ein System von untereinander gleichartigen Resonatoren in Media verschiedener Dielektricitätsconstanten, so verschiebt sich hierbei die spectrale Lage seines Absorptions-(richtiger: Reflexions-)Maximums, und zwar ist die Periode der am schwächsten hindurchgelassenen Schwingungen proportional den elektrischen Brechungsexponenten, also proportional den Wurzeln aus den Dielektricitätsconstanten der betreffenden Medien.[1]) Dieses Verhalten zeigt mithin eine gewisse Analogie zu den optischen Erscheinungen, auf welche sich die Kundt'sche Regel bezieht, und es ist wohl möglich, dass diese Betrachtungen auch thatsächlich eine theoretische Begründung derselben auf dem Boden der elektromagnetischen Lichttheorie darstellen.[2]) Der Umstand, dass jene Gesetzmässigkeit auf optischem Gebiete überhaupt der vollen Exactheit entbehrt und auch da, wo sie angenähert zutrifft, den quantitativen Zusammenhang, den die elektromagnetische Theorie verlangt, kaum erkennen lässt, mag darin seine Ursache haben, dass vielleicht niemals bei dem Process der Lösung eines Körpers eine völlige Unveränderlichkeit der „physikalischen Molekel" — im Sinne Stenger's (l. c.) — vorhanden ist.

Im Folgenden sollen nun einige Versuche beschrieben werden, welche erkennen lassen, wie das Absorptionsmaximum von Resonatorensystemen innerhalb verschiedener Dielektrica in Uebereinstimmung mit den obigen Darlegungen eine Verschiebung erleidet.

Es bieten sich zweierlei Wege dar, um die genannte Er-

---

1) Man beachte jedoch, dass nur die Schwingungsdauer, für welche Resonanz eintritt, durch das umgebende Medium eine Veränderung erfährt; die Wellenlänge der Oscillationen, auf welche der Resonator am besten anspricht, ist in allen Medien die gleiche. Denn es variirt zwar die Periode proportional mit $\sqrt{K}$, gleichzeitig ändert sich aber auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional mit $\sqrt{K}$.

2) Aehnliche Ueberlegungen zur Kundt'schen Regel hat auch O. Knoblauch angestellt. Wied. Ann. 54. p. 193. 1895.

scheinung experimentell zu verificiren: man kann ein ein
Resonatorensystem verwenden und eine grössere Anzahl
Empfängern verschiedener Schwingungsdauer, um zu ermit
für welchen der letzteren die Durchlässigkeit einen Mini
wert besitzt. Oder man operirt durchweg mit dem nämli
Empfänger, benutzt dagegen mehrere Resonatorengitter
schiedener Periode; für jedes derselben wird die Durchlä
keit bestimmt, zuerst in Luft, sodann in dem betreffe
Dielektricum; eines der Systeme wird dann jedesmal di
ringste Durchlässigkeit aufweisen; dieses Durchlässigk
minimum wird aber in Luft bei einer anderen Resonatorg
auftreten, als in dem zweiten Medium. Wir wählten zur
führung der Versuche die letztere Methode, da die Herste
der Resonatorengitter einen geringeren Aufwand an Mühe
fordert als diejenige der Strahlungsempfänger.

Unser Wellenindicator bestand aus einem Thermoele
Klemenčič'scher Construction. Die seiner Eigenpe
entsprechende Wellenlänge wurde nach der Boltzmann's
Interferenzmethode zu *9,0 cm* bestimmt. Dieser Wellenl
musste demnach auch angenähert die Schwingungsdauer
unserer Gitter von mittlerer Resonatorgrösse entsprechen
den früheren, oben citirten Untersuchungen bestanden
Resonatorensysteme aus Stanniolstreifen, die auf Glaspl
oder Tafeln von anderem dielektrischen Material aufge
waren. Da wir in vorliegender Arbeit gerade den Ein
des umgebenden Mediums studiren wollten, so erschien
Anbetracht der geringen Grösse der Wellenlänge unseres
pfängers geboten, die Resonatoren frei von jeder mas
Unterlage anzuordnen. Wir verfuhren zu diesem Zw
folgendermaassen: als Träger eines jeden Gitters diente
quadratischer Holzrahmen $H$ (vgl. Fig. 1), dessen innere K
26 cm lang waren. Die einzelnen Resonatoren $R$ besta
aus Schablonenblech und hatten rechteckige Gestalt.
Länge war zehnmal so gross als ihre Breite, sodass si
„geradlinig" anzusehen sind. Nahe seinen beiden Enden w
ein jeder mit einem feinen Stichel durchlocht[1]), um mit

1) Es wurde eine Tafel Schablonenblech, deren Breite mit der
der betreffenden Resonatoren übereinstimmte, mit einem gleich g

ıer Nähnadel einen Seidenfaden hindurchziehen zu können. ıs Fig. 1 ist zu ersehen, in welcher Weise die Resonatoren f die Fäden aufgereiht wurden, sodass ihre eigene Ebene ɔts mit derjenigen des Rahmens zusammenfiel. Der letztere ır gleichfalls mit Löchern versehen zur Befestigung der ıden.

Es entstand die Frage, wie gross die Zahl der Resonatoren d ihre gegenseitigen Distanzen bei jedem einzelnen Gitter wählen wären. Wenn ihre Dichtigkeit ein gewisses Maass

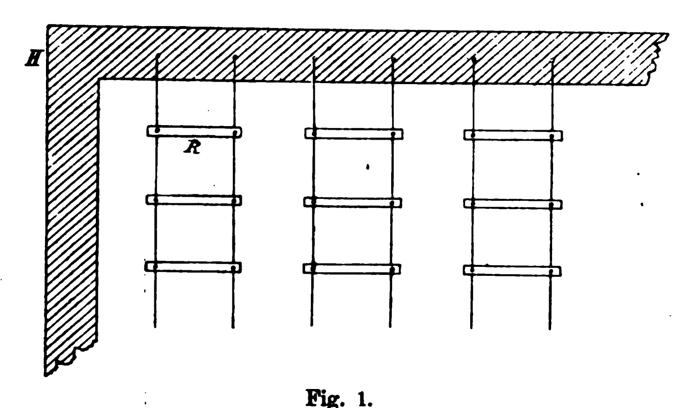



Fig. 1.

erschreitet, erhält man nämlich kein deutliches Absorptions- ximum für eine bestimmte Resonatorlänge, sondern man ɔbachtet allgemein eine sehr geringe Durchlässigkeit, sobald n die Länge des Resonanzoptimums überschritten hat. Das ɜckmässigste und wohl auch theoretisch am meisten zu recht- ɪigende Verfahren schien uns darin zu bestehen, *sämtliche* ımetrischen Bestimmungsstücke bei den einzelnen Gittern gleichem Maasse zu variiren. Nur bei dem ersten System rde in einer Beziehung von dieser Regel abgewichen: Die ɜite der betreffenden Resonatoren betrug nämlich 2 mm statt ım, da die manuelle Herstellung dieses Gitters anderenfalls unbequem geworden wäre; auch bei dieser Abmessung war e Gestalt immerhin mit genügender Annäherung als linear

---

.tt Coordinatenpapier bedeckt, sodass das Durchstossen der Löcher und rauf das Zerschneiden in schmale Streifen ohne Mühe mit grosser ıichmässigkeit vorgenommen werden konnte.

zu betrachten, da ihre Länge noch fünfmal so gross war als ihre Breite.

Als Ausgangsschema diente im übrigen das weiterhin mit II bezeichnete System. Die einzelnen Resonatoren desselben waren 2 cm lang, 2 mm breit; der Abstand je zweier benachbarten Blechstreifen, sowohl in horizontaler wie in verticaler Richtung, betrug 12 mm. In folgender Tab. I sind die näheren Angaben für alle elf benutzten Resonatorensysteme zusammengestellt; sämtliche Maasse sind in Centimetern ausgedrückt.

Tabelle I.

| Bezeichnung des Gitters | Länge eines jeden Resonators | Breite eines jeden Resonators | Abstand zweier benachbarter Resonatoren | Gesamtzahl der Resonatoren |
|---|---|---|---|---|
| I | 1 | 0,2 | 0,6 | 512 |
| II | 2 | 0,2 | 1,2 | 144 |
| III | 3 | 0,3 | 1,8 | 60 |
| IV | 4 | 0,4 | 2,4 | 40 |
| IVa | 4,5 | 0,45 | 2,7 | 32 |
| V | 5 | 0,5 | 3,0 | 28 |
| VI | 6 | 0,6 | 3,6 | 21 |
| VII | 7 | 0,7 | 4,2 | 10 |
| VIII | 8 | 0,8 | 4,8 | 8 |
| IX | 9 | 0,9 | 5,4 | 8 |
| X | 10 | 1,0 | 6,0 | 8 |

Als Wellenerreger dienten zwei horizontal liegende Messingcylinder von je 12 mm Länge und 4 mm Dicke, zwischen denen die Funken in Xylol übersprangen.[1]) Zur Betreibung des Oscillators kam ein Inductorium mit Deprezunterbrecher zur Verwendung. Die ausgesandten Strahlen wurden durch eine grosse, mit Petroleum gefüllte Flasche, welche als Linse wirkte, parallel gemacht und in 60 cm Entfernung von der letzteren durch einen sphärischen Hohlspiegel von 40 cm Oeffnungsweite auf das Thermoelement concentrirt. Unmittelbar vor der Linse

1) Bezüglich der Construction des benutzten Erregers vgl. H. Rubens, Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterr. X. p. 239. 1897.

war permanent ein Gitter aus vertical gezogenen Drähten aufgestellt, sodass die zur Beobachtung gelangende Strahlung bei der Prüfung mit einem zweiten, gekreuzten Drahtgitter sich stets als vollständig geradlinig polarisirt erwies: Die Schwingungsrichtung des elektrischen Vectors war gemäss der eben beschriebenen Anordnung horizontal. Bevor die Strahlen zum Secundärspiegel gelangten, hatten sie noch ein metallisches Diaphragma zu passiren, das einen quadratischen Ausschnitt von 20 cm Seite enthielt. Die Thermoströme wurden mit einem hochempfindlichen, gepanzerten Galvanometer Du Bois-Rubens'scher Construction gemessen. Zur Beurteilung der Empfindlichkeit unserer Anordnung diene die Angabe, dass wir bei freier Strahlung Ausschläge bis zu 600 Scalenteilen erhielten.

Zunächst wurde die Durchlässigkeit der einzelnen Resonatorensysteme in Luft bestimmt. Wenn dieselben so in den Strahlengang eingeschaltet wurden, dass die Längsrichtung ihrer Resonatoren vertical stand, so war eine Verminderung der Strahlungsintensität in keinem Falle zu bemerken. Die Beobachtungen geschahen nun in der Weise, dass die Gitter mit horizontal liegenden Resonatoren vor das Diaphragma gesetzt wurden; es wurden immer alternirend je zwei Ausschläge abgelesen, zunächst für die freie Strahlung, dann noch Einschaltung eines Resonatorensystems, dann wieder für die freie Strahlung etc. Es ergab sich auf diese Weise die procentische Durchlässigkeit eines jeden Gitters für die vom Thermoelement angezeigten Schwingungen von 9 cm Wellenlänge. Alle weiterhin angegebenen Werte sind durch Subtraction dieser Durchlässigkeitszahlen von 100 entstanden, bezeichnen also die procentischen Intensitätsverluste, die bei Einschaltung der Gitter erfolgen. Durch die Curve 1 der Fig. 2 werden unsere Beobachtungsresultate — als Mittelwerte von drei vollständigen Messungsreihen — graphisch dargestellt. Als Abscissen sind die Längen der Resonatoren, aus denen die einzelnen Gitter bestehen, in Centimetern aufgetragen (1—10 cm entsprechend der Gitterbenennung I—X), als Ordinaten die zugehörigen Intensitätsverluste in Procenten der auftreffenden Strahlung.

Es folgten nun die weiteren Messungen, bei denen die Resonatorensysteme in andere dielektrische Medien eingebettet

wurden. Aus naheliegenden Gründen wählten wir als solche flüssige Körper von nicht zu kleiner Dielektricitätsconstante und geringem Absorptionsvermögen. Ein weiterer Gesichtspunkt für die Auswahl der Substanzen ergab sich aus dem Wunsche, Flüssigkeiten zu verwenden, die an freier Luft sehr schnell verdunsten, damit die Gitter nach wenigen Minuten wieder trocken wären. Wir benutzten daher Benzol ($K = 2,3$)[1], Aethyläther ($K = 4,3$)[1]) und Aceton ($K = 21$)[2].

Zur Aufnahme der Flüssigkeit diente ein parallelepipedischer Trog aus starkem Messingblech. Seine Vorderwand und Rückwand, deren gegenseitiger Abstand 7 cm betrug, bildeten Quadrate von je 33 cm Seite und enthielten Ausschnitte von $25 \times 25$ cm Grösse. Diese letzteren waren durch Ebonitplatten geschlossen, die mittels einer grossen Anzahl Schrauben auf der Messingwand befestigt waren; ihre Ränder wurden dann noch zur völligen Dichtung mit Kitt bestrichen. Der Trog wurde vor das Diaphragma gesetzt; war er leer, so hatten die Strahlen nur die Ebonitplatten zu durchsetzen, erfuhren daher keine bemerkbare Schwächung. Wurde er gefüllt, so zeigten sich, insbesondere wegen der Reflexionen, Intensitätsverluste, die jedoch für unsere Messungen nicht in Betracht kommen. Denn bei der Ausführung der Beobachtungen befand sich das Gefäss, mit einer der genannten Flüssigkeiten gefüllt, permanent im Strahlengang; es wurde in analoger Weise wie zuvor alternirend die Intensität der Strahlung gemessen zunächst unter Fortlassung der Resonatorensysteme, sodann nach Einschaltung derselben, und zwar wurden jetzt die Gitter stets in die Mitte des Troges hineingesetzt, sodass sie vorn und hinten von einer gleich dicken Flüssigkeitsschicht umgeben waren. Die Aenderungen, die die Durchlässigkeitswerte gegenüber den Ergebnissen unserer ersten Versuchsreihe (Curve 1) erfuhren, ist ausschliesslich dem Einfluss der dielektrischen Flüssigkeit zuzuschreiben. Denn wenn bei dem zuletzt beschriebenen Beobachtungsverfahren der Kasten keine Flüssigkeit enthielt, so ergaben sich Intensitätsverluste, die mit denen der Curve 1

---

1) Im Mittel nach W. Nernst (Zeitschr. f. phys. Chem. 14. p. 622. 1894) u. P. Drude (Zeitschr. f. phys. Chem. 23. p. 267. 1897).

2) P. Drude, l. c.

g identisch waren; bei diesem Controllversuche wurde also
Strahlung, die durch den leeren Kasten ging, verglichen
der Intensität, welche zum Empfänger gelangte, nachdem
smal eins der Gitter in diesen hineingesetzt worden war.
Die Curve 2 der Fig. 2 stellt die Resultate unserer Be-
htungen (wiederum als procentische Intensitätsverluste) für
zol dar, Curve 3 diejenigen für Aether, Curve 4 für Aceton.
erkennt deutlich, wie sich das Maximum der „Absorption“

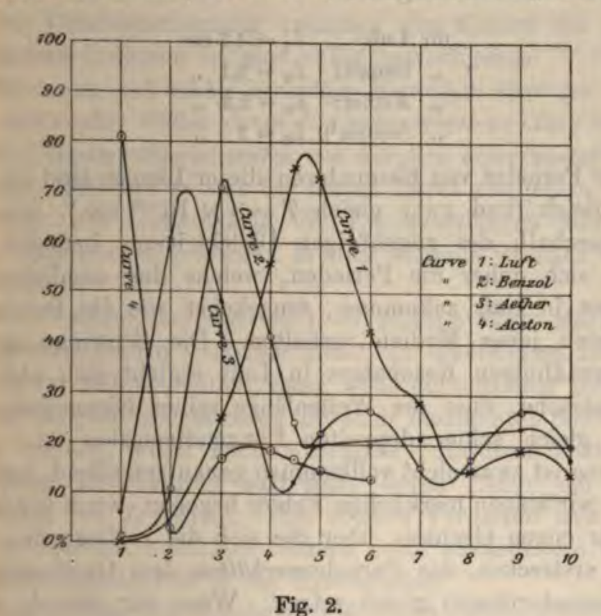



Fig. 2.

wachsender Dielektricitätsconstante des umgebenden Me-
ns nach kleineren Resonatorlängen hin verschiebt. In
litativer Hinsicht gleicht diese Verschiebung durchaus der
enänderung, welche nach der Kundt'schen Regel der
sche Absorptionsstreifen eines Farbstoffs in verschiedenen
ungsmitteln erleidet. Denn, wie man sieht, befindet sich
von Luft umgebener Resonator von 4,7 cm Länge in voll-
nener Consonanz mit unserem Thermoelement, besitzt also
Schwingungsdauer $T = 9{,}0 \times {}^1/_3 \cdot 10^{-10} = 3 \times 10^{-10}$ sec.
selbe Resonator hat dagegen in Benzol, Aether und Aceton
grössere Periode $T'$, und zwar erreicht die letztere um

so höhere Werte — es rückt nämlich der zugehörige Intensitätsverlust um so weiter vom Maximum der einzelnen Curven weg — je grösser der Brechungsexponent des Dielektricums ist.

In quantitativer Beziehung sind unsere Beobachtungen in guter Uebereinstimmung mit dem theoretisch vorausgesagten Resultate. Die Absorptionsmaxima liegen nämlich, wie die graphische Interpolation ergiebt, auf den einzelnen Curven bei folgenden Resonatorlängen $L$:

für Luft: $L_1 = 4{,}7$ cm
„ Benzol: $L_2 = 3{,}1$ „
„ Aether: $L_3 = 2{,}3$ „
„ Aceton[1]): $L_4 = 1$ „

Die Perioden von Resonatoren dieser Längen sind also einander gleich (und zwar gleich $T = 3 \times 10^{-10}$ sec.), wenn sie sich innerhalb des zugehörigen Dielektricums befinden. Es müssen sich daher die Perioden, welche den nämlichen Resonatoren in Luft zukommen, umgekehrt wie die Brechungsexponenten jener Medien verhalten. Die Schwingungsdauer eines geradlinigen Resonators in Luft ergiebt sich aber aus der Thatsache, dass die Wellenlänge seiner Eigenschwingung nahezu gleich seiner doppelten Längendimension ist. Diese Beziehung ist zwar nicht vollkommen genau zutreffend, indessen werden wir keinen merklichen Fehler begehen, wenn wir innerhalb der engen Grenzen, über die sich die vorliegenden Messungen erstrecken, das Perioden*verhältnis* dem Quotienten aus den Resonatorlängen gleich setzen. Wenn wir also $L_1$ durch die übrigen Werte von $L$ der Reihe nach dividiren, so müssen diese Quotienten gleich den Wurzeln aus den Dielektricitätsconstanten der betreffenden Medien sein. Die folgende Tabelle II giebt in der zweiten Columne die Werte dieser Verhältniszahlen an, in Columne 3 die zugehörigen Brechungsexponenten.

---

1) Obwohl unsere Messungen für die Acetoncurve schon sämtlich jenseits des Maximums liegen, so dürfte doch die Richtigkeit der Angabe $L_4 = 1$ hinreichend sichergestellt sein in Anbetracht sowohl des hohen Intensitätsverlustes (81 Proc.), der für die 1 cm langen Resonatoren im Aceton gefunden wurde, als auch der durch die bedeutende Grösse des Brechungsexponenten bedingten Steilheit des Curvenabfalles.

Tabelle II.

| Substanz | $\frac{L_1}{L}$ | $\sqrt{K} = n_{el.}$ |
|---|---|---|
| Benzol | 1,52 | 1,52 |
| Aether | 2,04 | 2,07 |
| Aceton | 4,7 | 4,6 |

Die Uebereinstimmung zwischen den Zahlen der zweiten und dritten Columne ist eine völlig befriedigende.

*Es lassen sich mithin derartige Messungen über den Durchgang elektrischer Wellen durch Resonatorensysteme dazu benutzen, um die Dielektricitätsconstanten von Körpern experimentell zu bestimmen.* Nur wird es sich für diesen Zweck empfehlen, behufs Erhöhung der Genauigkeit die Resonatorlängen von einem Gitter zum nächst grösseren in noch engeren Grenzen variiren zu lassen.

Der Verlauf der Curven 1—4 jenseits ihrer Maxima ist für die vorliegenden Versuche nicht von erheblichem Interesse. Es ist zwar wahrscheinlich, dass, wenn ein einzelner Resonator von der Länge $L$ in Consonanz mit einer bestimmten Schwingung steht, weitere, wenn auch schwächere Resonanzmaxima bei denjenigen Resonatoren auftreten, deren Länge ein ganzes Vielfaches von $L$ beträgt. Ein solches Verhalten tritt jedoch bei den von uns benutzten Gittern nicht ausnahmslos mit genügender Deutlichkeit in die Erscheinung.

Der Einfluss des umgebenden Mediums auf die Schwingungsdauer von Resonatoren lässt sich mit Hülfe unserer Gitter auch als Vorlesungsversuch bequem demonstriren. Für diesen Zweck ist es zulässig, die Resonatorensysteme auf einer Unterlage zu befestigen. Es wurde demnach eine dünne Ebonitplatte mit einem Stanniolblatt beklebt und dieses so zerschnitten, dass nach Entfernung der überschüssigen Metallbelegung eine Anzahl Streifen von 20 mm Länge und 2 mm Breite übrig blieben. Vor dem Empfänger ist permanent ein mit Aether gefüllter Glaskasten aufgestellt. Schaltet man nun das Gitter mit horizontalliegenden Resonatoren zwischen Erreger und Glastrog in den Strahlengang, so gehen die Strahlen unseres Oscillators hindurch, ohne eine wesentliche Schwächung zu er-

leiden; sie werden dagegen zum grössten Teil zurückgehalten, sobald das Gitter in den Aether hineingesenkt wird. Ist der Kasten mit Aceton gefüllt, so nimmt der Versuch den gleichen Verlauf, wenn man die Resonatoren nur 1 cm lang macht. Für beide Substanzen ergiebt sich andererseits die entgegengesetzte Erscheinung, falls die Länge der Stanniolstreifen 45 mm beträgt: gute Durchlässigkeit im flüssigen Dielektricum, fast völlige Absorption in Luft.

In dieser Form liefert also der Versuch das scheinbar paradoxe Phänomen, dass die Intensität der ankommenden Strahlung davon abhängt, in welcher Reihenfolge dieselbe die eingeschalteten Medien durchsetzt.

Charlottenburg, Physik. Inst. der Techn. Hochschule, März 1901.

(Eingegangen 10. April 1901.)

## 2. *Ueber die Möglichkeit einer elektromagnetischen Begründung der Mechanik; von W. Wien.*

(Aus den Berichten der Société hollandaise des sciences à Harlem. Jubelband für H. A. Lorentz, 11. December 1900.)

Hr. H. A. Lorentz[1]) hat vor kurzem die Gravitation auf elektrostatische Anziehungen zwischen den aus Ionen bestehenden Elementen eines Körpers zurückzuführen gesucht. Er macht zu diesem Zweck die Annahme, dass die Anziehung zwischen positiver und negativer Elektricität die Abstossung zwischen gleichnamigen Elektricitäten überwiegt. Ich bin dadurch angeregt worden, Betrachtungen über denselben Gegenstand zu veröffentlichen, die ich schon vor längerer Zeit angestellt habe, wobei ich indessen über den Lorentz'schen Standpunkt noch hinaus gehe.

Es ist zweifellos eine der wichtigsten Aufgaben der theoretischen Physik, die beiden zunächst vollständig isolirten Gebiete der mechanischen und elektromagnetischen Erscheinungen miteinander zu verknüpfen und die für jedes geltenden Differentialgleichungen aus einer gemeinsamen Grundlage abzuleiten. Maxwell und Thomson und anschliessend Boltzmann und Hertz haben den zunächst sicherlich naturgemässen Weg eingeschlagen, die Mechanik als Grundlage zu wählen und aus ihr die Maxwell'schen Gleichungen abzuleiten. Zahlreiche Analogien, die zwischen elektrodynamischen und hydrodynamischen sowie elastischen Vorgängen bestehen, schienen immer wieder auf diesen Weg hinzuweisen. Die Hertz'sche Mechanik scheint mir ihrer ganzen Anlage nach dafür ersonnen zu sein nicht nur die mechanischen, sondern auch die elektromagnetischen Erscheinungen zu umspannen. Dass eine mechanische Ableitung der Maxwell'schen Elektrodynamik möglich ist, hat Maxwell bekanntlich selbst gezeigt.

---

1) H. A. Lorentz, Koninkl. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam 31. März 1900.

Diese Untersuchungen haben zweifellos das grosse V
dienst, nachgewiesen zu haben, dass beiden Gebieten et
Gemeinschaftliches zu Grunde liegen muss, und dass die geg
wärtige Trennung nicht in der Natur der Sache begründet
Andererseits aber scheint mir aus diesen Betrachtungen
Sicherheit hervorzugehen, dass das System unserer bisheri
Mechanik zur Darstellung der elektromagnetischen Vorgä
ungeeignet ist.

Niemals wird man die complicirten mechanischen Mod
die den für specielle technische Zwecke ersonnenen Maschi
nachgebildet sind, als ein endgültig befriedigendes Bild
die innere Zusammensetzung des Aethers anerkennen.

Ob die Hertz'sche Mechanik, deren Aufbau in der T
für die Aufnahme sehr allgemeiner kinematischer Zusamm
hänge besonders geeignet ist, zweckmässigeres leistet, m
dahingestellt bleiben. Vorläufig hat sie auch nicht die al
einfachsten Vorgänge, die ausserhalb der Kinematik lie
darzustellen vermocht.

Viel aussichtsvoller als Grundlage für weitere theoretis
Arbeit scheint mir der umgekehrte Versuch zu sein, die elek
magnetischen Grundgleichungen als die allgemeineren an
sehen, aus denen die mechanischen zu folgern sind.

Die eigentliche Grundlage würde der Begriff der e
trischen und magnetischen Polarisation im freien Aether bil
die durch die Maxwell'schen Differentialgleichungen 
einander zusammenhängen. Wie diese Gleichungen am be
aus den Thatsachen abgeleitet werden können, ist eine Fr
mit der wir uns hier nicht zu beschäftigen haben.

Nennen wir $X$, $Y$, $Z$ die Componenten der elektrisc
$L$, $M$, $N$ die der magnetischen Polarisation, $A$ die recipr
Lichtgeschwindigkeit, $x$, $y$, $z$ die rechtwinkligen Coordina
so haben wir:

$$(1)\quad \begin{cases} A\dfrac{\partial X}{\partial t} = \dfrac{\partial M}{\partial z} - \dfrac{\partial N}{\partial y}, & A\dfrac{\partial L}{\partial t} = \dfrac{\partial Z}{\partial y} - \dfrac{\partial Y}{\partial z}, \\ A\dfrac{\partial Y}{\partial t} = \dfrac{\partial N}{\partial x} - \dfrac{\partial L}{\partial z}, & A\dfrac{\partial M}{\partial t} = \dfrac{\partial X}{\partial z} - \dfrac{\partial Z}{\partial x}, \\ A\dfrac{\partial Z}{\partial t} = \dfrac{\partial L}{\partial y} - \dfrac{\partial M}{\partial x}, & A\dfrac{\partial N}{\partial t} = \dfrac{\partial Y}{\partial x} - \dfrac{\partial X}{\partial y}. \end{cases}$$

Als Integrationsconstanten ergeben sich hieraus das elek-
rische und magnetische Quantum, wenn wir die Gleichungen (1)
eziehentlich nach $x$, $y$, $z$ differentiiren und addiren. Es ist
ann nämlich

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}\right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z}\right) = 0,$$

so

$$) \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = -4\pi\varsigma, \quad \frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z} = -4\pi m,$$

o $\varsigma$ und $m$ von der Zeit unabhängig, also zeitlich und ver-
ıderliche Quanten sind.

Multiplicirt man die erste Reihe der Gleichungen (1) mit
$/4\pi$, $Y/4\pi$, $Z/4\pi$, die zweite mit $L/4\pi$, $M/4\pi$, $N/4\pi$,
nd addirt sie sämtlich, so erhält man nach partieller Inte-
ration über einen geschlossenen Raum, dessen Oberflächen-
ormale $n$ und Oberflächenelement $dS$ sein möge, den Satz

$$\text{)} \left\{ \begin{aligned} &\frac{1}{8\pi}\frac{d}{dt}\iiint dx\,dy\,dz\,(X^2 + Y^2 + Z^2 + L^2 + M^2 + N^2) \\ &\quad = \int dS\,[(YN - ZM)\cos(xn) + (ZL - XN)\cos(ny) \\ &\qquad + (XM - YL)\cos(nz)]. \end{aligned} \right.$$

Verschwinden an der Oberfläche entweder $X$, $Y$, $Z$ oder
, $M$, $N$, so haben wir

$$) \frac{1}{8\pi}\iiint dx\,dy\,dz\,(X^2 + Y^2 + Z^2 + L^2 + M^2 + N^2) = \text{const.}$$

Den linksstehenden, über einen genügend grossen Raum
mmirt immer constant bleibenden Ausdruck, nennen wir die
ektromagnetische Energie.

Wir machen nun die Annahme, dass die mechanischen
›rgänge auch elektromagnetischer Natur sind, sich also aus
n betrachteten Grundlagen entwickeln lassen.

Wir nehmen hierfür zunächst an, dass das als Materie
ızeichnete Substrat aus positiven und negativen elektrischen
uanten zusammengesetzt ist und zwar aus solchen Elementar-

quanten, die wir einfach als Convergenzpunkte elektrischer Kraftlinien anzusehen haben.

Wir müssen indessen einem solchen Elementarquantum eine gewisse Ausdehnung beilegen, weil sonst der hierdurch repräsentirte Energievorrat unendlich gross im Vergleich mit dem Quantum selbst wäre. Da die ganze Materie sich aus diesen Quanten aufbauen soll, so müssen diese so klein angenommen werden, dass die Atomgewichte ganze Vielfache derselben sind. Das positive Elementarquantum ist ferner als durch eine gewisse kleine Strecke vom negativen entfernt anzusehen.

Dass die Materie aus solchen Dipolen sich zusammensetzt, ist kaum eine besondere Annahme, sondern wohl von allen Physikern gegenwärtig zugegeben. Bisher nahm man nun ausserdem noch ponderable Substanz an, die wir mit diesen Quanten identificiren wollen.

Die Aussage, dass sowohl die Materie als die Elektricität atomistisch aufgebaut ist, ist nach unserer hier vertretenen Anschauung gleichbedeutend.

Der Aether selbst ist nach dem Vorgange von Lorentz als ruhend anzusehen. Ortsveränderungen können nur bei den elektrischen Quanten vorkommen, von einer Bewegung des Aethers zu sprechen würde nach dem hier zu verfolgenden Grundsatz keinen Sinn haben.

Alle Kräfte sind auf die bekannten elektromagnetischen, im Sinne Maxwell's also auf Spannungen im Aether zurückzuführen, obwohl der der Elasticitätslehre entnommene Begriff hier kaum noch bedeutungsvoll ist.

Bei kleinen Geschwindigkeiten der bewegten Quanten sind es elektrostatische Kräfte, die zwischen den Quanten wirksam sind.

Ob eine Zurückführung der Molecularkräfte auf solche Kräfte möglich ist, muss zunächst dahingestellt bleiben. Klar ist nur, dass man durch verschiedene Gruppirungen von positiven und negativen Quanten in verschiedenen Entfernungen sehr complicirte Wirkungen erhalten kann. Durch diese Annahme würde man die Schwierigkeit verringern, welche der Michelson'sche Interferenzversuch der Theorie ruhenden Aethers bisher gemacht hat.

Hr. H. A. Lorentz[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Länge eines Körpers in der Richtung der Erdbewegung durch die Geschwindigkeit $v$ dieser Bewegung im Verhältnis $\sqrt{1 - A^2 v^2}$ verkürzt wird, wenn die Molecularkräfte durch elektrostatische Kräfte ersetzt werden können.

Damit wäre das Michelson'sche Ergebnis erklärt, wenn man von der Molecularbewegung selbst Abstand nehmen kann. Wie weit dies zutrifft, muss durch gastheoretische Untersuchungen gezeigt werden.

Für die Erklärung der Gravitation müssen wir, wie Lorentz auseinander gesetzt hat, zwei verschiedene Arten elektrischer Polarisationen annehmen. Jede genügt für sich den Maxwell'schen Gleichungen. Ausserdem ist bei statischem Felde

$$X = -\frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial \Phi}{\partial y}, \quad Z = -\frac{\partial \Phi}{\partial z}$$

und die Energie

$$\frac{1}{8\pi}\int\int\int dx\,dy\,dz \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right)^2$$

$$= \frac{1}{8\pi}\int d S \frac{d \Phi}{d n}\, \Phi - \frac{1}{8\pi}\int\int\int dx\,dy\,dz\, \Phi\, \Delta\, \Phi.$$

Verschwindet $\Phi$ oder $\partial \Phi / \partial n$ an der Oberfläche des Raumes, so ist die Energie

$$= -\frac{1}{8\pi}\int\int\int dx\,dy\,dz\, \Phi\, \Delta\, \Phi.$$

Nun ist nach (2)

$$\Delta \Phi = -4\pi \varsigma, \quad \Phi = \int\int\int \frac{dx\,dy\,dz\,\varsigma}{r},$$

also ist das Integral

$$= \tfrac{1}{2}\int\int\int \frac{dx\,dy\,dz\,\varsigma}{r} \int\int\int dx'\,dy'\,dz'\,\varsigma'$$

$$= \int\int\int\int\int\int \frac{\varsigma\,\varsigma'\,dx\,dy\,dz\,dx'\,dy'\,dz'}{r}.$$

---

1) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der elektromagnetischen Erscheinungen in bewegten Körpern, Leiden 1895.

Befinden sich in der Entfernung $r$ zwei gleichnamige Quanten

$$e = \varrho \, dx \, dy \, dz ,$$

$$e' = \varrho' \, dx' \, dy' \, dz' ,$$

so ist die Energie

$$(5) \qquad \frac{e e'}{r} = - \int\limits_{\infty}^{r} \frac{e e'}{r^2} \, d r ;$$

diese Energie ist durch Arbeitsleistung hervorgebracht gegen eine zwischen den Quanten wirkende abstossende Kraft im Betrage von

$$(6) \qquad - \frac{e e'}{r^2} .$$

Hierdurch ist die zwischen zwei Quanten wirkende Kraft definirt.

Dies Gesetz muss für jede der beiden Polarisationen gelten.

Treten positive und negative Quanten in Wechselwirkung, so ist die Lorentz'sche Annahme die, dass die dann auftretende anziehende Kraft in einem bestimmten Verhältnis grösser ist, als die abstossende zwischen gleichnamigen. Auf grössere Entfernungen wirken die Dipole so, als ob das positive und negative Quantum an derselben Stelle läge. Also erhält man durch die Gesamtwirkung der negativen und positiven Quanten auf einen zweiten Dipol einen Ueberschuss in der Anziehung.

Diese Erklärung der Gravitation hat die unmittelbare Consequenz, dass ihre Störungen sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten und sie selbst eine Modification durch die Bewegung der sich anziehenden Körper erfahren muss. Lorentz hat untersucht, ob diese Modificationen der Gravitation die Anomalien in der Bewegung des Merkur erklären können, hat indessen ein negatives Resultat gefunden. Einzelne Astronomen haben für die Ausbreitung der Gravitation eine grössere Geschwindigkeit als die Lichtgeschwindigkeit annehmen zu müssen geglaubt. Von einer Ausbreitungsgeschwindigkeit der Gravitation selbst, als einer statischen Kraft, kann man indessen nicht sprechen.

Dies wäre nur dann sinngemäss, wenn man die Gravitation ärken oder schwächen und dann die Ausbreitungsgeschwindig-ıit der hierdurch hervorgerufenen Störungen beobachten könnte.

Da aber die Gravitation immer unveränderlich wirkt, so önnen nur die ausserordentlich kleinen Aenderungen in Frage ommen, welche durch die Bewegung hervorgerufen werden, ie wie Lorentz gezeigt hat, von zweiter Ordnung sind.

Die Trägheit der Materie, welche neben der Gravitation ie zweite unabhängige Definition der Masse giebt, lässt sich hne weitere Hypothesen aus dem bereits vielfach benutzten legriff der elektromagnetischen Trägheit folgern.

Das elektrische Elementarquantum denken wir uns als inen elektrisirten Punkt. Die von einem solchen bewegten 'unkt ausgehenden Kräfte und Polarisationen sind von [eaviside[1]) abgeleitet.

Da sich immer gleich grosse positive und negative Quanten asammen bewegen, so heben sich, in einer Entfernung die ross gegen ihren Abstand ist, die von ihnen ausgehenden räfte, abgesehen von der oben besprochenen Gravitation, und ie Polarisationen auf. Doch nehmen wir im Folgenden die usdehnung der Quanten selbst so klein gegen ihren Abstand n, dass die Energie jedes einzelnen so gross ist, als ob das weite nicht vorhanden wäre.

Nach einer Berechnung von Searle[2]) gehen dieselben olarisationen von einem Ellipsoid aus, das in der Richtung iner Axe $a$ mit der Geschwindigkeit $v$ bewegt wird, dessen ndere beiden Axen $a/\sqrt{1 - A^2 v^2}$ sind, und das dieselbe Laung auf seiner Oberfläche trägt. Das Verhältnis der Axen ängt daher von der Geschwindigkeit ab.

Die Energie eines solchen Ellipsoides ist nach Searle

$$E = \frac{e^2}{2a}(1 + \tfrac{1}{3} A^2 v^2).$$

Das Ellipsoid mit denselben Axen hat im Zustand der uhe die Energie

$$\mathfrak{E} = \frac{e^2}{2a} \frac{\sqrt{1 - A^2 v^2}}{A v} \arcsin A v.$$

1) O. Heaviside, Electrical papers 2.

2) G. F. C. Searle, Phil. Mag. 44. p. 340. 1897.

Nun darf naturgemäss $\mathfrak{E}$, die Energie des ruhenden Ellipsoides, die Geschwindigkeit $v$ nicht enthalten.

Es ist also, da $e$ unveränderlich ist, $a$ variabel

$$2a = \frac{e^2 \arcsin Av \sqrt{1 - A^2 v^2}}{A v \mathfrak{E}},$$

$$E = \mathfrak{E} \frac{A v (1 + \frac{1}{3} A^2 v^2)}{\sqrt{1 - A^2 v^2} \arcsin A v},$$

oder durch die Reihenentwickelung

$$E = \mathfrak{E}(1 + \tfrac{2}{3} A^2 v^2 + \tfrac{16}{45} A^4 v^4 \ldots). \tag{7}$$

Die durch die Bewegung hervorgebrachte Energievermehrung ist also in erster Näherung

$$\tfrac{2}{3} \mathfrak{E} A^2 v^2 = \frac{m}{2} v^2,$$

also die träge Masse $m = \frac{4}{3} \mathfrak{E} A^2$.

Hiernach wäre die durch Trägheit definirte Masse nur bei kleinen Geschwindigkeiten constant und würde mit grösser werdender Geschwindigkeit zunehmen. Da die Trägheit der Anzahl der Quanten, aus denen sich ein Körper zusammensetzt, proportional ist, ebenso die von diesem Körper ausgehende Gravitation, so folgt, dass die durch die Trägheit definirte Masse der durch die Gravitation bestimmten proportional sein muss. Lassen wir einen Körper, dessen Masse $m = \frac{4}{3} \mathfrak{E} A^2$ ist, bis in die Entfernung $r$ von einem Körper von der Masse $M$ anziehen, so ist der elektromagnetische Energievorrat der Gravitation um den Betrag $\varepsilon \frac{4}{3} \mathfrak{E} A^2 M/r$ vermindert, wo $\varepsilon$ die Gravitationsconstante bezeichnet.

Diese Energie ist zur Herstellung der Geschwindigkeit $v$ in Bewegungsenergie verwandelt. Wir haben also

$$\tfrac{2}{3} \mathfrak{E} A^2 v^2 (1 + \tfrac{8}{15} A^2 v^2 \ldots) = \varepsilon \frac{\frac{4}{3} \mathfrak{E} A^2 M}{r},$$

oder, da $v = dr/dt$ ist

$$\frac{1}{2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = \frac{\varepsilon M}{r}\left(1 - \frac{8}{15} A^2 \left(\frac{dr}{dt}\right)^2\right). \tag{8}$$

Hierfür lässt sich schreiben

$$\frac{1}{2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 \left(1 + \frac{16}{15} A^2 \frac{\varepsilon M}{r}\right) = \frac{\varepsilon M}{r}. \tag{9}$$

Würden sich die Massen $M$ und $m$ nach dem Weber'-
ıen Gesetz anziehen, so hätte man

$$m \frac{d^2 r}{d t^2} = - \frac{\varepsilon\, m\, M}{r^2} \left\{ 1 - \frac{A^2}{2} \left( \frac{d r}{d t} \right)^2 + r A^2 \frac{d^2 r}{d t^2} \right\}.$$

Multipliciren wir mit $dr/dt$ und integriren, so haben wir

$$\tfrac{1}{2} \left( \frac{d r}{d t} \right)^2 = \frac{\varepsilon M}{r} \left[ 1 - \frac{A^2}{2} \left( \frac{d r}{d t} \right)^2 \right],$$

ɔei die Integrationsconstante so bestimmt ist, dass der
:per in unendlicher Entfernung in Ruhe ist.

Schreiben wir diese Gleichung

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d r}{d t} \right)^2 \left( 1 + A^2 \frac{\varepsilon M}{r} \right) = \frac{\varepsilon M}{r},$$

stimmt dieselbe bis auf den Factor $\frac{16}{15}$ statt 1 mit der
ichung (9) überein. Durch die Berücksichtigung der zweiten
ıerung für die Trägheit erhalten wir also annähernd die-
ıe Wirkung zwischen den beiden Massen, als wenn die
ısen selbst unveränderlich wären, dafür aber anstatt des
wton'schen das Weber'sche Gesetz gelten würde.

Bekanntlich ist das Weber'sche Gesetz mit gewissem
ɔlge auf die Theorie der Merkurbewegung angewandt worden.
Eine genaue Prüfung dieser Untersuchungen und Er-
:erung durch Anwendung auf andere schnell laufende
ımelskörper mit stark excentrischer Bahn würde uns zu
ır Vergleichung unserer Ergebnisse mit der Erfahrung
:en. Doch ist hierbei zu berücksichtigen, dass neue
ɔder gleicher Ordnung durch die Bewegung in gekrümmter
ın hinzukommen. Die Rechnung wäre daher noch für einen
ılliptischer Bahn sich bewegenden Körper zu ergänzen.

So grosse Geschwindigkeiten, wie sie nötig sind, damit
Quadrat der Geschwindigkeit, mit dem der reciproken
ıtgeschwindigkeit multiplicirt, nicht zu klein wird, haben
nur bei den Kathodenstrahlen.

Die schnellsten, bisher erzeugten Strahlen haben $^1/_3$ Licht-
:hwindigkeit. Hier wäre die scheinbare Zunahme der Masse
a 7 Proc.; die geringste Geschwindigkeit ist $^1/_{30}$ Licht-
:hwindigkeit[1]), die entsprechende Zunahme der Masse be-

1) Vgl. P. Lenard, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu
:n 108. p. 1649. 1899.

träge hier nur 0,07 Proc. Eine Vergrösserung der Masse im Vergleich zur elektrischen Ladung bei Kathodenstrahlen grosser Geschwindigkeit ist in der That in den Lenard'schen Beobachtungen enthalten.[1]) Doch sind die von Lenard gefundenen Unterschiede viel zu gross, um ihre Erklärung nur in der elektromagnetischen Trägheit zu finden.

Indessen sind diese quantitativen Messungen noch nicht als endgültig anzusehen.

Beschränken wir uns auf kleine Geschwindigkeiten, so haben wir für die Bewegungsenergie denselben Ausdruck, den die Mechanik für die lebendige Kraft aufstellt. Die Grösse der Beschleunigung lässt sich aber nicht ohne weiteres hieraus ableiten.

Die Beschleunigung setzt eine Veränderlichkeit der Geschwindigkeit voraus. Die Ausdrücke für die elektromagnetische Energie sind aber nur unter der Voraussetzung eines von der Zeit unabhängigen Wertes der Geschwindigkeit abgeleitet.

Für veränderliche Geschwindigkeit ist das Problem eines bewegten elektrischen Quantums strenge bisher nicht gelöst worden.

Doch können wir aus den Maxwell'schen Gleichungen ein Kriterium über die Grösse des Fehlers gewinnen, den wir machen, wenn wir die Ausdrücke für die Energie auch für veränderliche Geschwindigkeit benutzen.

Die elektrischen und magnetischen Polarisationen sind in unserem Falle, wenn die Bewegung in der Richtung $x$ vor sich geht

$$X = \frac{\partial U}{\partial x}(1 - A^2 v^2), \quad Y = \frac{\partial U}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial U}{\partial z},$$

$$M = -A v \frac{\partial U}{\partial z}, \quad N = A v \frac{\partial U}{\partial y}, \quad L = 0,$$

$$U = \frac{e}{\sqrt{r^2 - A^2 v^2 \varsigma^2}}, \quad \varrho^2 = x^2 + y^2.$$

Dabei ist das Coordinatensystem mit dem bewegten Punkt fest verbunden.

---

1) P. Lenard, Wied. Ann. 64. p. 287. 1898 und l. c.

Diese Ausdrücke genügen den Maxwell'schen Gleichungen,
nn

$$\frac{d}{dt} = - v \frac{\partial}{\partial x}$$

;, und führen zu der Gleichung

$$(1 - A^2 v^2) \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0.$$

Ist aber $v$ von $t$ abhängig, so haben wir

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} - v \frac{\partial}{\partial x}.$$

Soll unser Wert für $x$ allgemein gelten, so muss also

$$\frac{\partial X}{\partial t} \text{ klein gegen } v \frac{\partial X}{\partial x} \text{ sein.}$$

Nun ist

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial x \partial t} U (1 - A^2 v^2),$$

so muss

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\partial U}{\partial x} (1 - A^2 v^2) \right] \text{ klein gegen } v \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} (1 - A^2 v^2),$$

ler

$$A^2 x \frac{\partial v}{\partial t} \text{ klein gegen } 1 - A^2 v^2$$

in.

Ebenso ergeben die Werte von $Y$, $Z$ und $M$, $N$, dass

$$[2 x^2 - (1 - A^2 v^2) \varrho^2] A^2 \frac{\partial v}{\partial t} \text{ klein gegen } 3 x (1 - A^2 v^2)$$

ıd

$$(1 - A^2 v^2) \left[ (x^2 + (1 - A^2 v^2) \varrho^2) \right] \frac{\partial v}{\partial t}$$
$$- [2 x^2 - (1 - A^2 v^2) \varrho^2] A^2 v^2 \frac{\partial v}{\partial t}$$

ein gegen $3 x (1 - A^2 v^2) v^2$ sein muss.

Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Dimensionen des ıumes, in welchem die Energie wesentlich in Betracht kommt, nügend klein sind. Denn die zu vernachlässigenden Glieder thalten alle die Lineardimensionen in einer höheren Potenz. och darf $dv/dt$ nicht zu gross und die absolute Geschwindigit $v$ nicht zu klein sein.

Wenn diese Vernachlässigung zulässig ist, so können wir r die Aenderung der Bewegungsenergie setzen

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{m}{2} v^2 \right) = m v \frac{dv}{dt} = K \frac{dr}{dt} dt = m \frac{dr}{dt} \frac{d^2 r}{dt^2},$$

wenn $K$ die elektrische Kraft bezeichnet. Wir haben a
diese Weise das erste und zweite Newton'sche Bewegung
gesetz erhalten.

Denn wenn keine äussere Kraft einwirkt, so ist das Trä
heitsgesetz einfach das Gesetz der Erhaltung der elektr
magnetischen Energie und das zweite Newton'sche Gese
sagt hier aus, dass die während $dt$ von der Kraft geleiste
Arbeit gleich der entsprechenden Aenderung der elektr
magnetischen Energie ist.

Das dritte Newton'sche Gesetz, das die Gleichheit vo
Wirkung und Gegenwirkung behauptet, gilt für alle elektr
statischen Kräfte zwischen elektrischen Quanten. Die mech
nischen Kräfte müssen von unserem Standpunkte aus m
solchen Kräften identificirt werden. Da wir die Annahm
ruhenden Aethers machen, so gilt das Gesetz für die al
gemeinen elektromagnetischen Kräfte nicht.

Der Satz vom Parallelogramm der Kräfte ist in unsere
Grundlagen insofern enthalten, als er für elektrische Polar
sationen und für die zwischen zwei elektrischen Quanten wirke
den Kräfte gilt.

Was schliesslich die festen Verbindungen anlangt, d
zwischen mehreren elektrischen Massen existiren können,
würde es solche streng genommen von unserem Standpunk
aus nicht geben. Es können nur Kräfte auftreten, die si
gegenseitig im Gleichgewicht halten. Wenn z. B. ein Pend
schwingt, so wirkt die Schwerkraft so lange dehnend auf d
Pendelschnur, bis die hervorgerufenen elastischen Kräfte glei
gross geworden sind. Solche Kräfte, welche keine Arbe
leisten, sind in der bekannten Lagrange'schen Form ei
zuführen.

Man kann die hier skizzirte Begründung der Mechan
als der Hertz'schen diametral entgegengesetzt bezeichnen. D
festen Verbindungen, welche bei Hertz zu den Voraussetzunge
gehören, zeigen sich hier als Wirkung verwickelter Einzelkräft
Ebenso ist das Gesetz der Trägheit eine verhältnismässig spä
Consequenz aus den elektromagnetischen Voraussetzunge
Während die Hertz'sche Mechanik offenbar darauf abziel
die elektromagnetischen Gleichungen als Folgerungen zu liefer
ist hier das Verhältnis gerade umgekehrt. In Bezug a

chen Aufbau kann sich natürlich eine elektromagnetisch ündete Mechanik mit der Hertz'schen nicht messen, schon das System der Maxwell'schen Differentialgleichungen haupt noch keine genau kritische Bearbeitung gefunden aber sie hat, wie mir scheint, einen sehr erheblichen zug, dass sie nämlich, wie gezeigt wurde, über die genliche Mechanik hinausgeht, die hiernach nur als erste erung zu bezeichnen ist. Dadurch ist die Möglichkeit gen für oder gegen sie durch die Erfahrung zu entscheiden.

(Eingegangen 19. Mai 1901.)

---

## 3. *Zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik;* *von O. Wiedeburg.*

Die Frage nach der genauen Formulirung und dem wahren Inhalt des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik hat von jeher zu Zweifeln und Meinungsverschiedenheiten mannigfach Anlass gegeben. Dass auf diesem Gebiete auch heute noch Unklarheiten und Unsicherheiten vorhanden sind, lehrt ein Ueberblick über die Literatur, wie ihn vor einiger Zeit Hr. von Wesendonck gegeben hat.[1]) Man wird sein daran anknüpfendes Bestreben, die vorhandenen Mängel zu beseitigen, gewiss als dankenswert begrüssen, auch wenn man mit dem eingeschlagenen Wege nicht einverstanden ist. Hr. von Wesendonck glaubt nämlich, das Ziel erreichen zu können durch engen Anschluss an die von Clausius durchgeführten oder nur angedeuteten Ueberlegungen und gelangt dabei in verschiedener Beziehung zu Schlüssen, denen ich meinesteils widersprechen zu müssen glaube auf Grund einer Auffassung thermodynamischer Fragen, die ich in verschiedenen Aufsätzen näher dargelegt habe.[2])

Da es wohl sicherlich wünschenswert erscheint, die in Rede stehenden wichtigen Fragen von verschiedenen Seiten aus zu beleuchten, sei es mir gestattet, die Hauptpunkte hier einer näheren Besprechung zu unterziehen.

Die Zweifel, um deren Erledigung es sich handelt, setzen eigentlich erst ein an den *Endpunkten* der von Clausius selbst entwickelten Gedankenreihe, nämlich da, wo es gilt, zu bestimmen, was denn der zweite Hauptsatz aussagt in Bezug auf *nicht umkehrbare* Vorgänge. Auch Hr. von Wesendonck betont mit Recht, dass Clausius für diesen Fall die genaue

1) K. von Wesendonck, Wied. Ann. **69.** p. 809. 1899; vgl. auch **67.** p. 444. 1899 und Ann. d. Phys. **2.** p. 746. 1900.

2) O. Wiedeburg, Wied. Ann. **61.** p. 705. 1897; **62.** p. 652. 1897; **63.** p. 154. 1897; **64.** p. 519. 1898; **69.** p. 66. 1899; Zeitschr. f. phys. Chem. **29.** p. 27. 1899; Ann. d. Phys. **1.** p. 758. 1900.

Formulirung des Satzes in der von ihm aufgestellten Ungleichung erblicke:

$$\int \frac{\mathfrak{d} Q}{\vartheta} < 0,$$

wo $\mathfrak{d} Q$[1]) ein vom betrachteten Körper aufgenommenes Wärmeelement, $\vartheta$ die bei dieser Aufnahme in Betracht kommende (absolute) Temperatur, und die Integration über einen Kreisprocess erstreckt ist.

Aber eben bei der näheren Behandlung dieser Ungleichung treten uns nun zwei Punkte entgegen, die Meinungsverschiedenheiten hervorrufen. Wir fragen:

1. Bedeutet in dieser Formel $\vartheta$ die Temperatur des *Körpers* selbst oder aber die der „*Wärmequelle*", die ihm das betreffende Wärmeelement liefert?

2. Ist aus dieser Ungleichung notwendig eine *Vermehrung der Entropie* bei nicht umkehrbaren *adiabatischen* Vorgängen zu folgern?

Da wir diese zweite Frage mit Nein beantworten und also eine vielfach gebrauchte Formulirung des zweiten Hauptsatzes verwerfen, drängt sich die weitere Frage auf:

3. Wie steht es mit der Gültigkeit der vielen aus dem zweiten Hauptsatz gezogenen, von der Erfahrung bestätigten Folgerungen?

Und endlich, nach der negativen Seite unserer Ausführungen in Punkt 2. die positive in der Beantwortung der ferneren Frage:

4. Wie ist der zweite Hauptsatz im Falle nicht umkehrbarer Vorgänge bestimmt und unzweideutig zu formuliren, welche Rolle spielt dabei die als Entropie bezeichnete Grösse, und wie fassen wir überhaupt die thermischen Vorgänge im Verhältnis zu anderen auf?

1.

Was die erste Frage betrifft, so kann meiner Meinung nach — im Gegensatz zu Hrn. von Wesendonck's Ansicht — darüber kein Zweifel bestehen, dass das $\vartheta$ der Ungleichung

1) $\mathfrak{d}$ statt $d$ zur Unterscheidung der „Diminutive" von den Differentialen, ähnlich wie es schon C. Neumann und Voigt gethan.

stets die Temperatur der *Wärmequelle* bedeutet, die die Wä
menge $\mathfrak{d}Q$ an den betrachteten Körper abgiebt.

Von C. Neumann[1]), der die Herleitung des zwe
Hauptsatzes *direct* auf den Thomson'schen Grundsatz stü
ist das besonders betont worden, auch die Formen, in de
Kirchhoff[2]), Potier und Pellat[3]), Planck[4]) den Satz
stellen, lassen das Gleiche erkennen. Hr. von Wesendon
erhebt gegen die Neumann'sche Beweisführung keinerlei
spruch, hält es aber offenbar nicht für *wünschenswert*, das
der Formel die Temperatur der Wärmequellen auftritt,
glaubt durch Anschluss an Clausius' Herleitung zeigen
können, dass man unter $\vartheta$ die Temperatur des $\mathfrak{d}Q$ aufnehm
den Körpers selbst verstehen dürfe. Die Schlussweise
Poincaré[6]), die zu der gleichen Auffassung führt, hält
freilich auch nicht für zwingend, wie denn auch Poinc
selbst schon gewisse besondere Voraussetzungen hervorgeho
hat, denen seine Beweisführung unterliegt.

Nun, es lässt sich leicht zeigen, dass man auch
Clausius'schen Grundsatz ausgehend zu keiner anderen
gerung gelangt, als der oben von mir als einzig richtig
zeichneten.

Ein beliebiger Körper durchlaufe einen sonst nicht nä
bestimmten thermisch-mechanischen Kreisprocess derart,
er Wärme — und zwar die Menge $Q_1$ — nur von einer Wär
quelle der absoluten Temperatur $\vartheta_1$ aufnimmt und ebe
Wärme ($Q_2$) nur an einen anderen Wärmespeicher der T
peratur $\vartheta_2 < \vartheta_1$ abgiebt. Dabei braucht, wie das a
C. Neumann hervorhebt, über die Temperatur *des Kör
selbst gar nichts ausgesagt* zu werden, sie kann auch für des
einzelne Teile verschieden sein. Wird nun der sich ergebe

---

1) C. Neumann, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. Math.-Phys. Klasse
p. 75. 1891.

2) G. Kirchhoff, Vorlesungen über die Theorie der Wä
p. 60. 1894.

3) Vgl. bei H. Poincaré, Thermodynamique p. 218. 1892.

4) M. Planck, Grundriss der Thermochemie p. 149. 1893;
lesungen über Thermodynamik p. 89. 1897.

5) K. von Wesendonck, Ann. d. Phys. **2.** p. 746. 1900.

6) H. Poincaré, Thermodynamique p. 209 ff. 1892.

Arbeitsgewinn $Q_1 - Q_2$ gerade benutzt, um ein vollkommenes Gas einen *umkehrbaren* Kreisprocess durchlaufen zu lassen, derart, dass es $Q_2'$ vom Wärmespeicher mit $\vartheta_2$ aufnimmt und $Q_1'$ an den mit $\vartheta_1$ abgiebt, so folgt aus $Q_1 - Q_2 = Q_1' - Q_2'$, dass

$$Q_1 - Q_1' = Q_2 - Q_2',$$

und da beide Differenzen nach dem Clausius'schen Grundsatze nur positiv sein können, folgt weiter:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'}.$$

Nach der Definition eines vollkommenen Gases verhalten sich aber die von einem solchen mit Wärmequellen *umkehrbar* ausgetauschten Wärmemengen wie die (absoluten) Temperaturen, die das Gas bei solchem Austausch hat, und die jedesmal gleich der Temperatur der betreffenden Wärmequelle sein müssen. Wir haben also $Q_2'/Q_1' = \vartheta_2/\vartheta_1$ und gelangen so in der Ungleichung:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\vartheta_1}$$

oder in

$$\frac{Q_1}{\vartheta_1} - \frac{Q_2}{\vartheta_2} < 0$$

zu einer Formel, die den Wärmeaustausch des betrachteten *beliebigen* Körpers in Beziehung setzt zu den Temperaturen der dabei verwendeten *Wärmespeicher*, aber auch nur zu diesen. Daran wird natürlich nichts geändert, wenn bei Verwendung von immer mehr Wärmespeichern schliesslich die allgemeinere Ungleichung

$$\int \frac{\mathfrak{d} Q}{\vartheta} < 0$$

sich ergiebt.

Nach der Grundlage, die wir zum Beweis benutzen, ist es auch, meine ich, von Haus aus selbstverständlich, dass in der Schlussformel nur die Temperaturen der Wärmespeicher auftreten, denn nur von diesen ist ja die Rede, wenn es im Clausius'schen Princip heisst: Die Wärme kann nicht von selbst von einem kälteren zu einem wärmeren Körper übergehen. Von den als gegeben gedachten, verschieden hohen Temperaturen der beiden Körper, zwischen denen ein Wärmeübergang stattfindet, hängen dessen quantitative Verhältnisse

ab. Durch das Princip wird eine Beziehung hergestellt zwischen diesen Temperaturen der Wärmespeicher und den Wärmemengen, die diese empfangen bez. abgeben. Will man die Temperatur des den Uebergang *vermittelnden* Körpers einführen, so muss man neue Festsetzungen, weitere Annahmen noch hinzuthun, wie es z. B. geschieht, wenn man die Zustandsänderungen des vermittelnden Körpers als umkehrbare bezeichnet. Das Princip selbst führt nicht weiter als bis zu den Temperaturen der Wärmequellen.

Wollen wir in der Formel des zweiten Hauptsatzes mehr die Eigenschaften desjenigen Körpers zum Ausdruck bringen, der „zwischen den Wärmequellen arbeitet", so folgern wir aus der obigen Ungleichung, dass:

$$\mathfrak{d} Q < \vartheta \, d S,$$

wo nun $S$ eine Zustandsvariable des jetzt in den Vordergrund gestellten Körpers, dem nun aber $\vartheta$ als Temperatur der betreffenden Wärmequelle, von der er $\mathfrak{d} Q$ empfängt, als jeweilige Temperatur seiner „Umgebung", *fremd* ist. Schreiben wir also lieber deutlicher:

$$\mathfrak{d} Q < \vartheta_a \, d S,$$

wo der Index $a$ an die Zugehörigkeit des $\vartheta$ zur „Aussenwelt" erinnern mag.

Wir sehen daran, dass die Aussage des zweiten Hauptsatzes im allgemeineren Falle der nicht umkehrbaren Vorgänge eine weit weniger einfache ist als im idealen Falle der umkehrbaren: Er zieht nicht nur solche Grössen in Betracht, die dem betreffenden Körper, sondern auch solche, die den auf diesen einwirkenden Körpern angehören, stellt eine Verbindung her zwischen den Variabeln des Körpers und denen seiner Umgebung.

Bei den thatsächlichen nicht umkehrbaren Vorgängen bestehen ja solche enge Beziehungen zwischen den aufeinander einwirkenden Körpern; sie zu formuliren, muss unser Ziel sein, und die Clausius'sche Formel ist ein Schritt auf dem Wege zu solcher Formulirung, aber freilich in ihrer unvollkommenen und wenig bestimmten Gestalt einer Ungleichung nur ein *erster* Schritt auf diesem Wege.

Diese Unvollständigkeit ist auch die wesentliche Veranlassung dazu, dass die zweite oben bezeichnete Frage bisher keine endgültige Entscheidung gefunden hat.

2.

Wenn man aus der Ungleichung:

$$\int \frac{\mathfrak{d}Q}{\vartheta_a} < 0 \quad \text{oder} \quad \mathfrak{d}Q < \vartheta_a\,dS$$

auf eine Vermehrung der Entropie $S$ bei adiabatischen nicht umkehrbaren Vorgängen schliesst, so ist diese Folgerung keine logisch notwendige, und das „Princip der Vermehrung der Entropie" also nicht von gleichem Werte wie die ursprüngliche Fassung des zweiten Hauptsatzes; das ist schon von verschiedenen Seiten hervorgehoben worden: C. Neumann[1]) bezeichnet das Princip als eine bedenkliche Anwendung der Clausius'schen Ungleichung, W. Voigt[2]) als ein nicht völlig sicher basirtes Resultat, Riecke[3]) nennt die Anwendung des Entropiebegriffes bei nicht umkehrbaren Vorgängen eine hypothetische, Helm[4]) sagt bei der Besprechung dieser Fragen: „Das ist gewiss, dass aus den unzweifelhaften Formulirungen des zweiten Hauptsatzes die schon bisher so oft bezweifelte Vermehrung der Entropie nicht mit Notwendigkeit folgt."

Hr. von Wesendonck sucht nun die allgemeine Gültigkeit der Entropievermehrung dadurch wenigstens *wahrscheinlich* zu machen, dass er für eine Reihe von Beispielen adiabatischer nicht umkehrbarer Vorgänge ein Anwachsen der Entropie in mehr oder weniger bestimmter Form berechnet. Er bezeichnet es als sehr wünschenswert, direct nachzuweisen, wo denn in diesen Schlüssen der Fehler liege, wenn man die Zunahme der im Sinne von Clausius und dessen Nachfolgern definirten Entropie nicht anerkennen wolle. Zur Klärung dieser Fragen möchte ich durch die folgenden Ausführungen beitragen.

Es wird, wenn man in der üblichen Weise aus der Clausius'schen Ungleichung das Vermehrungsprincip folgert, in einer

1) C. Neumann, l. c. p. 135.

2) W. Voigt, Kompendium der theoretischen Physik **1.** p. 565. 1895.

3) E. Riecke, Lehrbuch der Experimentalphysik **2.** p. 399. 1896.

4) G. Helm, Die Energetik nach ihrer geschichtlichen Entwickelung, p. 318. 1898.

ganz principiell wichtigen Frage eine Annahme gemacht bez. Festsetzung getroffen, um deren Zulässigkeit oder, besser gesagt, Nützlichkeit und Fruchtbarkeit es sich handelt.

Kirchhoff[1]), Voigt[2]), auch Planck[3]) heben diese Annahme besonders hervor: Jeder beliebige Zustand irgend eines Körpers, den dieser im Verlauf nicht umkehrbarer Vorgänge erreicht, kann von einem beliebig gewählten Normalzustande aus *auch auf umkehrbarem* Wege erhalten werden.

In welcher Weise kommt diese Annahme bei der uns interessirenden Frage zur Verwendung?

Nehmen wir, der Anschaulichkeit wegen, ein Beispiel, das nächstliegende, das auch von Hrn. von Wesendonck behandelt wird: die thermisch-mechanischen Zustandsänderungen eines Körpers, der unter der Wirkung eines Oberflächendruckes steht. Solange wir uns auf *umkehrbare* Vorgänge beschränken, ist der Zustand des Körpers durch zwei Variable, etwa Temperatur $\vartheta$ und Druck $p$, vollkommen bestimmt; die anderen beiden Variabeln, die wir noch mitbenutzen, Volumen $V$ und Entropie $S$, sind bestimmte, wenn auch im allgemeinen nicht näher bekannte Functionen der ersteren. Die obige Annahme besagt nun, das gleiches auch dann gilt, wenn *nicht* umkehrbare Vorgänge sich abspielen; dann kann jeder Zustand von einem Normalzustande aus auch auf umkehrbarem Wege erreicht werden, d. h. auf einem Wege, auf dem stets $V$ und $S$ durch die jeweiligen Werte von $p$ und $\vartheta$ mitbestimmt sind, d. h. auch dann ist speciell $S$ nur abhängig von den *jeweiligen* Werten von $p$ und $\vartheta$.

Wenn in *meiner* Behandlung der nicht umkehrbaren Vorgänge von einer Vermehrung der Entropie *keine* Rede ist, so liegt dies gerade daran, dass ich die soeben specieller formulirte Annahme *nicht* mache.

Es stehen sich also in dieser gewiss principiellen Frage zwei Auffassungen gegenüber:

Nach der ersten, allgemeiner üblichen, ist der Wert der Entropie nur abhängig von den jeweiligen Werten der Grund-

---

1) G. Kirchhoff, l. c. p. 68 f.

2) W. Voigt, l. c. p. 540.

3) M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik p. 91 f. 1897.

ln, nach der anderen, von mir vorgeschlagenen, ist das
er Fall, insofern auch die Umstände, unter denen die
dsänderungen sich abspielen (ihre Geschwindigkeit), mit
ebend sind.

ıch der einen Auffassung ist der Körper hinsichtlich
Zustandsänderungen charakterisirt durch zwei *Integral*-
ngen zwischen je drei von den vier Zustandsvariabeln
, $S$, nach der anderen Auffassung durch zwei *Differential*-
ngen, die, weil sie die Zeit mitenthalten, einen Ersatz
solche Integralgleichungen nicht erfahren können.

ıneben wird in beiden Fällen die „Gesamtenergie" des
s mitbenutzt als eine Function von zweien der vier Zu-
ariabeln.

hen wir zu, wie sich denn nach diesen beiden entgegen-
en Auffassungen die Schlussweise gestaltet in einem
en Falle, wo es sich um Vermehrung der Entropie
ı soll, eben in dem auch von Hrn. von Wesendonck
r Stelle angeführten Beispiel der thermisch-mechanischen
lsänderungen eines unter Oberflächendruck stehenden
s. Wir wollen der Deutlichkeit wegen Differentiale, die
if einen umkehrbaren (reversibeln) Vorgang beziehen,
solche, die sich auf einen nicht umkehrbaren (irre-
ln) Vorgang beziehen, mit $d_i$ schreiben, während der
ehlen mag, wenn das Differential bei zwei solchen ver-
nen Vorgängen den gleichen Wert hat.

r Körper erfahre nun ein und dieselbe Volumenänderung
ımal umkehrbar, d. h. indem der äussere Druck stets
dem inneren $p$ gehalten wird, das andere Mal nicht
bar, indem der äussere Druck jederzeit unabhängig vom
vorgeschriebene Werte $p_a$ hat; beide Male sei Wärme-
ch mit der Umgebung verhindert; dann gilt für die
ıng der Gesamtenergie $E$:

$$d_r E = - p \, d V, \qquad d_i E = - p_a \, d V,$$

$$d_i E - d_r E = (p - p_a) \, d V,$$

da $d V > 0$ für $p_a < p$ und umgekehrt:

$$d_i E > d_r E;$$

diese Verschiedenheit in der Aenderung von $E$ beweist, da $E$ nur von zwei Variabeln, $V$ und $\vartheta$ z. B., abhängt und zwar mit wachsendem $\vartheta$ wächst, dass

$$d_i \vartheta > d_r \vartheta ;$$

da nun aber — so wird nach der *üblichen* Auffassung weiter geschlossen — die Entropie $S$ nur von $V$ und $\vartheta$ abhängt und zwar $S$ mit $\vartheta$ wächst, so folgt

$$d_i S > d_r S,$$

und da wegen Fehlen des Wärmeaustausches $d_r S = 0$, so schliesst man

$$d_i S > 0 .$$

Nach meiner Auffassung, die die Beziehung zwischen $S$, $V$ und $\vartheta$ als nicht so einfach ansieht, kann man nur schliessen

$$d_i \vartheta > d_r \vartheta,$$

erfährt damit aber über die Vorgänge im Grunde nicht weniger.

Wir können den Vergleich noch etwas anders anstellen im Anschluss an Zeuner[1]): Der Körper erfahre, einmal umkehrbar, einmal nicht umkehrbar, *dieselbe* Aenderung seines Volumens und seiner Gesamtenergie; wir vergleichen die dazu nötigen Wärmezufuhren $\mathfrak{d} Q$: es gilt

$$(\mathfrak{d} Q)_r = d E + p \, d V,$$

$$(\mathfrak{d} Q)_i = d E + p_a \, d V;$$

$$(\mathfrak{d} Q)_i = (\mathfrak{d} Q)_r + (p_a - p) \, d V \text{ [2])},$$

oder

$$(\mathfrak{d} Q)_i = \vartheta \, d_r S + (p_a - p) \, d V;$$

nun setzen wir für den nicht umkehrbaren Vorgang noch specieller fest, dass er *ohne* Wärmeaustausch erfolge: $(\mathfrak{d} Q)_i = 0$; dann folgt:

$$\text{(a)} \qquad \vartheta \, d_r S = (p - p_a) \, d V;$$

nach der üblichen Auffassung setzt man $d_i S = d_r S$ und schliesst

$$d_i S = \frac{(p - p_a) \, d V}{\vartheta} > 0;$$

---

1) G. Zeuner, Technische Thermodynamik, 2. Aufl. 1. p. 77 f. 1900.

2) Es ist also $(\mathfrak{d} Q)_i < (\mathfrak{d} Q)_r$, d. h. der Ersatz des reversibeln Weges durch den irreversibeln verkleinert die nötige Wärme*zufuhr;* das hat auch E. Carvallo (Journ. d. Phys. (3) 8. p. 161. 1899) schon benutzt, um die Clausius'sche Ungleichung verständlich zu machen.

ch der abweichenden Auffassung dient Gleichung (a) dazu, njenigen äusseren Druck $p_a$ zu berechnen, den man anwenden uss, um auf dem nicht umkehrbaren Wege *ohne* Wärme-ıstausch dieselbe Zustandsänderung $dV$ und $dE$ zu erreichen ie auf dem umkehrbaren Wege *mit* Wärmeaustausch; man ieht, dass der gleiche Endzustand nur dann zu erreichen ist, renn $d_r S > 0$, weil auch $(p - p_a) d V > 0$, d. h. wenn der um-:ehrbare Vorgang unter Wärme*aufnahme* verläuft: die beim ıicht umkehrbaren eintretende Wärme-„Entwickelung" *ersetzt* ene Wärmezufuhr.

Auch in anderen als dem hier näher behandelten Fall st der auf der üblichen Auffassung beruhende Nachweis einer Vermehrung der Entropie immer der gleiche: wenn unter sonst gleichen Verhältnissen zweier Vorgänge eine verschiedene Tem-peraturänderung eintritt, so muss auch die Entropieänderung ine verschiedene sein; oder auch wohl specieller: wenn ohne onstige Zustandsänderung sich eine Temperatursteigerung eigt, muss ihr eine Entropievermehrung entsprechen, irre-ersible Wärme*entwickelung* bedeutet an sich eine Entropie-ermehrung, gerade wie Wärmezufuhr.[1])

Auch für den Fall des Wärme*überganges* zwischen zwei Körpern, die ein nach aussen abgeschlossenes System bilden, iefern nach dem, was wir ausführten, die Darlegungen des Irn. v. Wesendonck keinen Beweis für eine Vermehrung ler Gesamtentropie. Man hat immer gewisse besondere An-ahmen nötig, wenn man den Vorgang durch einen umkehr-aren ersetzen will, um dann aus diesem die Entropieänderung u berechnen.

Fassen wir zusammen, so kann meines Erachtens darüber ein Zweifel bestehen: Um eine Entropievermehrung bei adia-atischen nicht umkehrbaren Vorgängen zu deduciren, ist un-edingt notwendig, allerdings auch hinreichend, die Annahme, lass jede durch einen nicht umkehrbaren Vorgang erzeugte Zustandsänderung auch auf umkehrbarem Wege zu erreichen ei, d. h. insbesondere, dass die Entropie ihrem jeweiligen Werte ıach durch die jeweiligen Werte der zwei Grundvariabeln öllig bestimmt sei. Man muss also, um über den *Richtungs-*

1) Vgl. z. B. H. Poincaré, l. c. p. 143.

*sinn* der Entropieänderung einen Schluss zu ziehen, über den ganzen *Charakter* der Entropieänderung eine grundlegende Annahme machen.

Die von *mir* benutzte Annahme ist eine gewiss allgemeinere: der jeweilige Wert der Entropie ist auch durch die *Art* der Zustands*änderung* mitbestimmt; sie ist verträglich mit der Annahme[1]) einer unbedingten *Constanz* der *Gesamtentropie* in einem abgeschlossenen System, mit der Annahme eines blossen Entropie*überganges* analog dem Elektricitätsübergang etc. Wenn man sich an einer solchen Auffassung der Entropie stösst, so rührt dies wohl zum guten Teil daher, dass man zu sehr geneigt ist, diese Zustandsvariable nur als ein — ich möchte sagen — „mathematisches Gebilde" anzusehen. Sie ist durch Clausius als eine *Function* anderer Variabeln eingeführt, und dieser Charakter eines blossen mathematischen Symbols[2]) haftet ihr noch so sehr an, dass es schwer fällt, ihr eine selbständige Existenz einzuräumen, sie als eine Grösse aufzufassen, die für den betreffenden Körper in jedem Augenblick einen *ganz bestimmten* Wert hat, wenn dieser Wert auch durch die *gleichzeitigen* Werte der *anderen* Zustandsvariabeln nicht einfach *mit*bestimmt ist. Man hat meiner Meinung nach die Entropie eines Körpers von denselben Gesichtspunkten aus zu betrachten, wie etwa die Länge eines Drahtes, die unter dem Einfluss von Spannung und Wärme sich ändert: auch sie besitzt jederzeit einen bestimmten Wert, ohne dass doch dieser durch Temperatur und Spannung völlig bestimmt ist —, oder wie das Moment eines Magneten, das auch nicht allein von den *jeweiligen* Werten von magnetisirender Kraft und Temperatur abhängt.

Insofern kann man also von einer verschiedenen *Definition* der beiderseits als Entropie bezeichneten Grösse reden, die aber erst auf dem Gebiete der *nicht* umkehrbaren Vorgänge zu verschiedenen Schlüssen führt. Beachtet man die Eigen-

1) Ich möchte betonen, dass ich von vornherein dies als *Annahme* eingeführt habe.

2) Schon in ihrem *Namen* spricht sich dieser Charakter aus: soll er doch eine Analogie mit der Gesamt*energie* andeuten, die als solches Symbol aufzufassen ist. Vgl. auch M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 622. 1900.

ımlichkeit meiner Auffassung, so wird man es verstehen, dass ih die als „Entropie" bezeichnete Grösse an anderen Stellen uch als „Wärmeinhalt" oder als „thermische Ladung" beeichnet habe, um dadurch ihre Analogie mit anderen Grössen ıervorzuheben, mit denen zusammen sie zur Kategorie der ‚Quantitätsgrössen" gehört.

Soll nun zwischen den beiden hier gegenüber gestellten Auffassungen entschieden werden, so kommt offenbar alles darauf an, welche von beiden sich als die nützlichere, fruchtbarere erweist.

Die alte Auffassung hat mit ihrer Behandlung des Entropiebegriffes bisher zur Darstellung der nicht umkehrbaren Vorgänge nichts weiter beigetragen, als eben den Satz von der Vermehrung: diesen, und diesen *allein*, weiss sie anzuführen, um das charakteristische der irreversiblen Erscheinungen auszudrücken. Dabei hat dieser Satz aber nur qualitative Bedeutung und in quantitativer Beziehung kommt es nicht zu bestimmten, allgemein formulirten Angaben.

Auf dem Boden meiner Auffassung bietet sich die Mögichkeit, das Wesen der nicht umkehrbaren Vorgänge viel einehender und bestimmter darzustellen, ihre Behandlung direct nzuschliessen an die der umkehrbaren, die klassische Thermoynamik des Reversibeln zu erweitern und zu ergänzen durch ine Theorie des Irreversibeln.[1]) Dabei wird vor allem auch ie Clausius'sche Ungleichung ersetzt durch eine ganz betimmte Gleichung, die auch die Entscheidung der ersten oben ıehandelten Frage in sich schliesst: unter dem Factor $\vartheta$ ist lie Temperatur der Wärmequelle, der Umgebung, zu verstehen, vie wir das oben begründeten.

Bevor ich aber näher auf die von mir versuchte Darstellung der nicht umkehrbaren Vorgänge eingehe, möchte ich erst eine Frage erledigen, die sich gewiss leicht aufdrängt: Fallen nicht, wenn die Vermehrung der Entropie aus den Grundsätzen der Thermodynamik verschwindet, so manche

1) Die Aufstellung einer solchen hat bekanntlich schon P. Duhem unternommen auf Grund einer mit der meinigen verwandten, aber weniger bestimmt formulirten Anschauung; vgl. Théorie thermodyn. de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques. Paris, A. Hermann 1896.

von deren Folgerungen in sich zusammen, die man doch allgemein als von der Erfahrung glänzend bestätigt ansieht?

3.

Es bedarf eigentlich keines besonderen Nachweises mehr, dass das in keiner Beziehung zutrifft. Alle jene bekannten Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatz beziehen sich einzig und allein auf umkehrbare Vorgänge, auf „Verschiebungen von Gleichgewichtszuständen", wie man ganz allgemein sagen kann, und wenn man ihre Herleitung auf den Satz gründet, dass im Gleichgewichtsfalle die Gesamtentropie aller am gedachten Vorgang beteiligten Körper ein Maximum sein müsse, so ist dies, mathematisch formulirt, genau dasselbe, als wenn man die Gleichung ansetzt:

$$dE = \vartheta\, dS - p\, dV,$$

d. h. die Energiezufuhren in der für umkehrbare Vorgänge charakteristischen Form schreibt:

$$\mathfrak{d} Q = \vartheta\, dS, \quad \mathfrak{d} A = -p\, dV.$$

Aber noch auf einen Punkt möchte ich hinweisen, der wohl Beachtung verdient. Bei der üblichen Herleitung des zweiten Hauptsatzes scheint es, dass wir, um ihn auch nur für *umkehrbare* Vorgänge — in der Gestalt $\mathfrak{d} Q = \vartheta\, dS$ — zu gewinnen, uns berufen müssen auf gewisse als erfahrungsgemäss feststehend betrachtete Eigentümlichkeiten *nicht* umkehrbarer Vorgänge. So verdankt der Clausius'sche Grundsatz sein Ansehen gewiss dem Umstand, dass wir den „blossen" Wärmeübergang vom heissen zum kalten Körper, wie wir ihn nach der üblichen Auffassung in der Wärmeleitung vor uns haben, als den im Wesen der Wärme einzig begründeten ansehen, und Planck hat es einmal ausgesprochen[1]), dass der ganze Bau des zweiten Hauptsatzes zusammenstürze, wenn auch nur einer der als irreversibel bezeichneten Vorgänge sich als reversibel erweise.

Wenn wir aber die Art und Weise der *Verwendung* des Clausius'schen Grundsatzes prüfen, so erkennen wir sogleich.

1) M. Planck, Grundriss der Thermochemie p. 147. 1893, auch Vorlesungen über Thermodynamik p. 78. 1897.

ass er doch nur zu einer Aussage über einen *umkehrbaren* 'organg benutzt wird, etwa in der Form: es ist unmöglich, urch umkehrbare Carnot'sche Kreisprocesse eines oder nehrerer beliebiger Körper *lediglich* den Transport einer Wärmenenge von einem kälteren zu einem heisseren Wärmespeicher u bewerkstelligen.

Wollen wir nun uns auf *umkehrbare* Vorgänge beschränken, so können wir diesen Grundsatz verallgemeinern: wir brauchen über die *Richtung* des für unmöglich erklärten blossen Wärmetransportes gar keine Aussage zu machen, können uns begnügen, folgendes als unsere empirisch gewonnene Ueberzeugung auszusprechen:

Es ist unmöglich, durch umkehrbare Carnot'sche Kreisprocesse eines Körpers oder einer Mehrzahl von Körpern den Uebergang einer Wärmemenge zwischen zwei verschieden temperirten Körpern zu erreichen, ohne dass gleichzeitig ein Austausch mechanischer Energie zwischen jenen Körpern und der Aussenwelt eingetreten ist.

Oder auch kürzer, aber natürlich weniger deutlich: *Es iebt keinen blossen Wärmeübergang.*

Dass dieser Grundsatz zur Herleitung der Formel $\mathfrak{d} Q = \vartheta d S$ enügt, das erkennt man leicht. Wir greifen auf den oben ehandelten Fall einer Combination zweier Kreisprocesse zurück, erlangen aber jetzt, dass auch der beliebige Körper nur *umehrbar* seinen Zustand ändere, setzen im übrigen nichts voraus arüber, welcher Wärmespeicher die *höhere* Temperatur habe. ie Arbeitsmengen, die beide Körper im gleichgerichteten reisprocess mit der Umgebung austauschen, werden als gleich orausgesetzt, während ihr Vorzeichen unbestimmt bleibt. ann folgt aus

$$Q_1 - Q_2 = A \quad \text{und} \quad Q_1' - Q_2' = A$$

ie oben:

$$Q_1 - Q_1' = Q_2 - Q_2'.$$

Ein von Null verschiedener Wert der beiden gleichen ifferenzen würde einen blossen Wärmeübergang in der einen der anderen Richtung bedeuten; es folgt also nach unserem rundsatz:

$$Q_1 = Q_1', \qquad Q_2 = Q_2'.$$

Um nun zu einer Beziehung zu gelangen, die den beliebigen Körper *allein* betrifft, bedenken wir, dass für das vollkommene Gas gilt $Q_1'/Q_2' = \vartheta_1/\vartheta_2$, und dass der beliebige Körper ebensogut wie das Gas bei seiner Berührung mit den Wärmespeichern *deren* Temperatur $\vartheta_1$ bez. $\vartheta_2$ haben muss. Die Gleichung

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}$$

liefert uns also eine Relation zwischen Grössen, die alle den beliebigen Körper betreffen, und aus ihr folgt weiter in bekannter Weise für seinen umkehrbaren Wärmeaustausch:

$$\mathfrak{d} Q = \vartheta \, d S.$$

Wir können natürlich rückwärts aus dieser den zweiten Hauptsatz darstellenden Formel den Clausius'schen Grundsatz in seiner thatsächlich nur benutzten Anwendungsform, und den von uns aufgestellten allgemeineren Grundsatz herleiten, ebenso das Thomson'sche Princip und auch dieses in einer allgemeineren Gestalt.

Bei einem Carnot'schen Kreisprocess gilt ja für die aufgenommene Wärme $Q_1$, die abgegebene $Q_2$ und die geleistete Arbeit $A$:

$$Q_1 = \vartheta_1 . \mathfrak{S}, \quad Q_2 = \vartheta_2 . \mathfrak{S}, \quad \text{also} \quad A = (\vartheta_1 - \vartheta_2)\mathfrak{S},$$

wo $\mathfrak{S}$ die auf jeder Isotherme eintretende Aenderung von $S$ ist.

Da $\vartheta_1$ und $\vartheta_2$ von Null und voneinander verschiedene Werte der Temperatur bedeuten, so sind entweder alle drei Energiegrössen gleichzeitig Null, wenn nämlich $\mathfrak{S} = 0$, oder aber sie haben *alle drei endliche Werte*, deren Vorzeichen durch das von $\mathfrak{S}$ bestimmt ist ($\vartheta_1$ kann grösser als $\vartheta_2$ vorausgesetzt werden).

Es kann also nicht $Q_1$ und $Q_2$ *negativ* sein und dabei $A = 0$, d. h. es ist unmöglich ein „Steigen“ der Wärme ohne Arbeits*aufwand;* aber ebensowenig kann $Q_1$ und $Q_2$ *positiv* sein und $A = 0$, d. h. es ist ebensogut unmöglich ein „Fallen“ der Wärme ohne Arbeitsgewinn, also überhaupt unmöglich ein „blosser“ Wärmeübergang.

Und ferner, um auf das Thomson'sche Princip zu kommen, es kann auch nicht $Q_2 = 0$ sein und dabei $Q_1$ und $A$ positiv: es ist unmöglich ein Arbeits*gewinn* (aus Wärme) ohne Fallen

Wärme, ebensowenig kann $Q_2 = 0$ sein und dabei $A$ und $Q_1$
;ativ: ein Arbeits*verbrauch* (zu Gunsten der Wärme) ohne
ichzeitiges Steigen von Wärme ist gleicherweise unmöglich,
ər allgemeiner: eine blosse Energieumwandlung — in der
ıen *oder* anderen Richtung — ohne gleichzeitigen Wärme-
ınsport giebt es nicht.

Dabei ist, um es nochmals hervorzuheben, immer voraus-
setzt, dass die besprochenen Wärmeübergänge und Energie-
nwandlungen durch *umkehrbare Kreisprocesse* irgend eines
örpers zu stande kommen.

Wir haben so vier verschiedene Sätze aus der Formel
s zweiten Hauptsatzes als ihren Inhalt wiedergebend gleich-
rechtigt untereinander hergeleitet, und ich meine, ihre Zu-
ımmenstellung zeigt recht deutlich, dass wir bei der Her-
itung des zweiten Hauptsatzes nur für umkehrbare Vorgänge
ine Veranlassung haben, eine *bestimmte Richtung* des Wärme-
ansportes oder der Energieumwandlung vor der entgegen-
setzten zu bevorzugen.

Es liegt ganz im Wesen der Sache, dass man die Her-
itung des zweiten Hauptsatzes in unserem Falle auf solch
ne allgemeinere Grundlage stellt. Indem wir von Haus aus
de Bezugnahme auf nicht umkehrbare Processe vermeiden,
eiben wir auf dem wohl umgrenzten Gebiet bestimmt
ıarakterisirter Vorgänge und behalten uns vor, die nicht
erhergehörigen — irreversibeln — Erscheinungen einer be-
nderen Betrachtung und Formulirung zu unterwerfen.

Leicht missverstanden kann es dagegen wohl werden,
ənn man mit Planck ganz *allgemein* — also auch mit Be-
g auf umkehrbare Vorgänge — den Kern des zweiten Haupt-
tzes in der Existenz gewisser Processe findet, die auf keinerlei
'eise vollständig rückgängig gemacht werden können, die nur
*einem* bestimmten Sinne, in *einer* bestimmten Richtung mög-
h sind. Denn dann kommt man zu dem doch gewiss eigen-
mlichen Schluss, dass, wenn es nun doch keine irreversibeln
ɔrgänge gäbe, die ganze Herleitung samt ihrem Ergebnis
ıch für die *dann einzig übrigbleibende* Klasse der reversibeln
ɔrgänge aufzugeben sei.

Stellt man sich einmal auf den von uns betonten Stand-
ınkt, so wird man den Ausdruck und Inhalt des zweiten

Hauptsatzes für umkehrbare Vorgänge nur darin suchen, worin er *mathematisch formulirt* besteht, d. h. in der Darstellung der thermischen Energiezufuhr $\mathfrak{d} Q$ durch das Product $\vartheta\, dS$ der absoluten Temperatur $\vartheta$ mit dem Differential einer zweiten, den thermischen Zustand des Körpers mitbestimmenden Grösse $S$. Oder mit anderen Worten: er besagt die völlige Analogie, die *in dieser Beziehung* zwischen der Wärme und jeder beliebigen anderen Energieform besteht, deren Zufuhr $\mathfrak{d} e$ man stets in der Form $J\, dM$ mittels zweier die betreffende Zustandsseite beschreibenden Grössen $J$ und $M$ darstellen kann.

Von diesem Gesichtspunkt der Analogie aus haben bekanntlich schon Mach, Zeuner u. a. den Carnot'schen Kreisprocess auf andere Energieformen übertragen, haben gezeigt, dass bei *jeder* Energieart mit dem „Fall" einer gegebenen Menge derselben eine bestimmte „Umwandlung" *in* eine fremde Energieart, mit dem „Steigen" eine Umwandlung *aus* einer solchen verbunden sei.

In einer Betrachtung der historischen Entwickelung der Wärmelehre[1]) habe ich zu zeigen gesucht, dass man bei consequenter Verfolgung dieser Analogie umgekehrt dazu kommt, die Benutzung der *beiden* Begriffe $Q$ und $S$ *neben*einander als zur Darstellung der thermischen Erscheinungen nötig zu erkennen.

Wir wollen nun weiter gehen und die Frage zu beantworten suchen, welche Aussagen der zweite Hauptsatz denn im Fall *nicht* umkehrbarer Vorgänge macht. Damit kommen wir zu der Frage zurück, ob denn eine solche, von der üblichen abweichende, Grundauffassung der Naturvorgänge, wie wir sie oben als möglich betonten und in ihrer Bedeutung für die Frage der Entropievermehrung erörterten, Nutzen und Vorteil bei der Darstellung der Erscheinungen bietet.

4.

Wenn wir den zweiten Hauptsatz im Fall *umkehrbarer* Vorgänge durch die Formel $\mathfrak{d} Q = \vartheta\, dS$ am besten dargestellt

1) O. Wiedeburg, Zeitschr. f. physik. Chem. **29.** p. 27. 1899.

lickten, so werden wir consequenterweise jetzt fragen: wie denn im allgemeinen Fall *nicht* umkehrbarer Processe diese rstellung abzuändern bez. zu erweitern?

*Angedeutet* ist die Notwendigkeit einer solchen Erweiterung der Clausius'schen Ungleichung $\mathfrak{d} Q < \vartheta_a d S$, aber *wie* men wir diese in eine Gleichung um? Und ferner: Wenn r vorhin die völlige *Analogie* zwischen der Wärme und den deren Energieformen betonten, so wird uns auch jetzt die age naheliegen, ob wir denn solche Analogie noch in *wei-em* Umfange annehmen dürfen, um uns von ihr leiten zu sen.

Fassen wir also irgend eine andere Energieform ins Auge d fragen, in welcher Weise wir etwa für *diese* die bisher genommene Darstellung der Energiezufuhr $\mathfrak{d} e = J d M$ abzu-dern haben im Fall nicht umkehrbarer Vorgänge. Dabei ıssen wir uns darüber vor allem klar sein, was wir denn ;entlich unter Energie*zufuhr* verstehen.

Wir gebrauchen diesen Begriff, um das Energiegesetz, n ersten Hauptsatz, möglichst allgemein und anschaulich so ssprechen zu können: Es giebt für jeden Körper eine nur ı seinem jeweiligen Zustand abhängige Grösse, seine „Ge-ntenergie" $E$, die in jedem Zeitelement wächst um den samtbetrag aller auf dies Zeitelement entfallenden ver-iedenartigen „Energiezufuhren" zu dem betreffenden Körper. .s heisst also:

Das Differential $d E$ einer Zustandsfunction können wir fällen in verschiedene Teile $\mathfrak{d} e$, deren jeder seiner Grösse ch bedingt ist durch die Aenderungen, die die Variabeln ıer bestimmten Zustandsseite erfahren infolge der Beziehung s Körpers zu seiner Umgebung, infolge der Einwirkung von ssen. Jede Grösse, die wir als „Energiezufuhr" bezeichnen, gegeben durch die Vorgänge, die auf die betreffende Zu-ındsseite entfallen.

Wie sich darnach ihr mathematischer Ausdruck gestaltet, ɔllen wir an einem bestimmten Beispiel sehen. Wir nehmen nen Conductor beliebiger Gestalt, dem wir durch einen an-ingenden (capacitätsfreien) Draht Elektricität zuführen. Con-ıctor und Draht zusammen bilden den von uns betrachteten örper, besser gesagt das *Modell* eines solchen, das die sonst

im gleichen Körper vereinigten Eigenschaften auf zwei Körperteile verteilt uns anschaulicher vor Augen führt.

Bei diesem Vorgang ändert sich die elektrische Ladung $q$ des Conductors und sein Potential $\varphi$, indem durch den Draht vom Widerstand $w$ ein elektrischer Strom fliesst, für dessen Stärke wir $i = dq/dt$ zu setzen haben. Wir wissen, dass sich *infolge dieses elektrischen Vorganges* die Gesamtenergie des Körpers in zweierlei Hinsicht ändert, einmal was den elektrischen Zustand selbst anbetrifft, indem das Potential $\varphi$ steigt oder fällt, und sodann in *der* Weise, dass eine Erhöhung der Temperatur eintritt. Wir haben *zwei* Grössen nebeneinander zu betrachten, die eine Aenderung der Gesamtenergie bedingen, eine die wir $\varphi\, dq$, eine andere die wir $w\, i^2\, dt$ oder $w(dq/dt)^2\, dt$ zu schreiben haben, um mit der Erfahrung in Uebereinstimmung zu bleiben. Die erste Grösse wechselt ihr Vorzeichen, wenn die Ladung wieder um den gleichen Betrag abnimmt, die zweite hat auch dann den gleichen positiven Wert. Wenn gleichzeitig auch in *thermischer* Hinsicht der Körper mit seiner Umgebung in Wechselwirkung steht, sodass eine positive oder negative „Wärmezufuhr" $\mathfrak{d}Q$ eintritt, so schreiben wir das Energiegesetz hier in unserem Falle in der Form:

$$dE = \varphi\, dq + w\, i^2\, dt + \mathfrak{d}\, Q.$$

Um es in der oben dargelegten Weise mit Hülfe des allgemeinen Begriffes der Energiezufuhr bequem aussprechen zu können, haben wir

$$\varphi\, dq + w\, i^2\, dt$$

als die *durch den elektrischen Vorgang bedingte Energiezufuhr* zu bezeichnen, kurz *vielleicht* als die *elektrische Energiezufuhr*. Dabei kommt es für uns gar nicht in Betracht, dass der Teil $w\, i^2\, dt$ dieser Energiezufuhr „in Form von Wärme auftritt", wie der recht unglückliche Ausdruck meist lautet, es genügt, dass er eine Aenderung einer Zustandsvariabeln, also auch der *Gesamt*energie des Körpers bedingt. Es werden eben im Energiegesetz die verschiedenen Energiezufuhren keineswegs *verteilt* auf *verschiedene* Energie*besitze* des Körpers, sondern im Gegenteil *zusammengefasst* zu Gunsten des *Gesamt*energiebesitzes.

Wir können also schreiben:

$$\varphi\, d q + w i^2 d t = \mathfrak{d} e,$$

wenn wir unter $\mathfrak{d} e$ hier einmal speciell die dem *elektrischen* Vorgang entsprechende Energiezufuhr verstehen wollen.

Damit haben wir also einen Fall vor uns, wo die bei umkehrbaren Vorgängen übliche Darstellung der Energiezufuhr durch die Berücksichtigung der Nichtumkehrbarkeit eine ganz bestimmte *Erweiterung* erfahren hat. Und wir überzeugen uns leicht, dass die Verwendung des in dieser Weise erweiterten Begriffes auch in anderer Hinsicht von Nutzen ist.

Denn haben wir *zwei* solche Körper, wie wir sie hier annahmen, so wird für jeden eine solche Darstellung gelten, und wenn sie miteinander derart in Beziehung treten, dass sie eine gewisse Elektricitätsmenge unter sich austauschen, während ihre Gesamtladung constant bleibt, so können wir diesen Vorgang beschreiben, indem wir sagen: es ist zunächst

$$q_1 + q_2 = \text{const.},$$

also

$$- d q_1 = + d q_2,$$

und ferner ist die diesem elektrischen Vorgang entsprechende Energiezufuhr bei dem einen (zweiten) Körper gleich der gleichzeitigen Energieabfuhr bei dem anderen (ersten):

$$- (\mathfrak{d} e)_1 = + (\mathfrak{d} e)_2,$$

also

$$- \left(\varphi_1\, d q_1 + w_1 \left(\frac{d q_1}{d t}\right)^2 d t\right) = + \left(\varphi_2\, d q_2 + w_2 \left(\frac{d q_2}{d t}\right)^2 d t\right);$$

aus beiden Ansätzen folgt ja für den elektrischen Strom

$$i = \frac{d q_2}{d t} = - \frac{d q_1}{d t},$$

dass:

$$i(w_1 + w_2) = \varphi_1 - \varphi_2,$$

die Ohm'sche Formel für den Elektricitätsübergang.

Wir können also bei solchen Vorgängen von dem „Uebergang einer elektrischen Energiemenge" sprechen, wenn wir darunter verstehen, dass der Ausdruck

$$\mathfrak{d} e = \varphi\, d q + w \left(\frac{d q}{d t}\right)^2 d t$$

für beide Körper entgegengesetzt gleich ist.

Es wurde oben daran erinnert, dass wir den Carnot'schen Kreisprocess, bei dem Wärme (thermische Energie) von einem Körper auf einen zweiten durch den Kreisprocess eines vermittelnden, arbeitleistenden, dritten Körpers übertragen wird, in ganz analoger Weise für jede andere Energieart construiren können, z. B. für die elektrische: wir denken uns einen Körper, der abwechselnd mit zwei anderen Körpern verschiedenen Potentiales in Berührung kommt, von dem einen (Elektricität und damit) elektrische Energie aufnimmt, einen Teil von dieser durch seine Zustandsänderungen in Arbeit verwandelt, den Rest an den anderen Elektricitätsspeicher abgiebt. Jetzt wollen wir annehmen, dass diese beiden Speicher solche Körper seien, wie wir sie eben näher betrachteten, denen nämlich auch die Eigenschaft des elektrischen Widerstandes zukommt. Bei dem dritten, vermittelnden Körper sei von dieser Eigenschaft abgesehen, er verhält sich dann ganz wie bei umkehrbaren Vorgängen.

Für die Energiemengen, die er — bei unendlich kleinem Elektricitätsübergang — vom ersten Speicher aufnimmt, bez. an den zweiten abgiebt, hätten wir, wenn auch die Speicher widerstands*frei* wären, die Werte: $-\varphi_1\, d\, q_1$ bez. $\varphi_2\, d\, q_2$, wobei, dem Wesen des Carnot'schen Kreisprocesses entsprechend, $-d\, q_1 = +\, d\, q_2 = \mathfrak{d}\, q$, wenn wir mit $\mathfrak{d}\, q$ kurz die „übergehende" Elektricitätsmenge bezeichnen; dann wäre die gewonnene Arbeit:

$$(\varphi_1 - \varphi_2)\, \mathfrak{d}\, q\,;$$

*jetzt* aber hat die Energieaufnahme und Energieabgabe den Wert:

$$-\,(\varphi_1\, d\, q_1 + w_1\, i^2\, d\, t) \quad \text{bez.} \quad +\,(\varphi_2\, d\, q_2 + w_2\, i^2\, d\, t),$$

ausgedrückt durch Grössen, die den Speichern angehören, und die gewonnene Arbeit beträgt also:

$$(\varphi_1 - \varphi_2)\, \mathfrak{d}\, q - (w_1 + w_2)\, i^2\, d\, t\,,$$

d. h. sie ist gegenüber dem (Maximal-)Wert, den sie im Fall vollkommen umkehrbarer Vorgänge hat, vermindert um den Betrag $(w_1 + w_2)\, i^2\, d\, t$. Dieser Verlust ist bedingt durch die von uns nicht beabsichtigten, aber nach den Eigenschaften der Speicher unabwendbaren, stets in gleichem Sinne erfolgenden, nicht umkehrbaren Vorgänge in diesen, die Temperatur-

eigerungen, die die Joule'sche „Wärmeentwickelung" aus-
achen; sie erhöhen die Gesamtenergie der Speicher um
$_1 i^2 dt$ bez. $w_2 i^2 dt$ zu Ungunsten des von uns beabsichtigten
rbeitsgewinnes. Soll der ganze Vorgang sich *wiederholen*,
auernd unterhalten werden, so bedingt das eine immer neue
„Vergeudung" von Energiemengen, von denen wir sagen können,
lass sie eben „zur Unterhaltung des Vorganges aufgewendet"
werden müssen.

Denken wir uns nun wieder die beiden Speicher direct
miteinander in Berührung gebracht, sodass Arbeitsgewinn durch
einen dritten Körper überhaupt wegfällt, so ergiebt sich:

$$(\varphi_1 - \varphi_2)\,\mathfrak{d}q = (w_1 + w_2)\,i^2\,dt,$$

d. h. es ist die *gesamte*, überhaupt in maximo gewinnbare
Arbeit zur Unterhaltung des Vorganges aufgewendet und „ver-
loren".

Wir können also diese Verhältnisse bei directer Berührung
zweier solcher Körper unter drei verschiedenen Gesichtspunkten
auffassen; einmal sprechen wir von einem *Uebergang elektrischer
Energie*, genauer: von einem durch den elektrischen Vorgang
bedingten Energieübergang, sodann heben wir den *Verlust der
gewinnbaren Arbeit* hervor, endlich fassen wir den *Elektricitäts-
übergang* ins Auge in der Ohm'schen Formel. Wir haben in
allen drei Fällen nur eine anders gewendete Deutung der-
selben Formel.

Aber noch eine vierte Auffassung ist möglich, die mit
der ersten hier erwähnten in einem äusserlichen Widerspruch
steht, weil sie nur dadurch zu stande kommt, dass man im
Gegensatz zu dem hier festgehaltenen Gebrauch unter elek-
trischer Energiezufuhr nur die Grösse $\varphi\,dq$ versteht gerade
wie bei umkehrbaren Vorgängen; thut man dies, so kann man
die obige Formel auf Grund der Schreibweise

$$\varphi_1\,\mathfrak{d}q - \varphi_2\,\mathfrak{d}q = (w_1 + w_2)\,i^2\,dt$$

in *der* Weise deuten, dass man sagt, von der vom ersten
Körper abgegebenen elektrischen Energiemenge $\varphi_1\,\mathfrak{d}q$ werde
nur der Teil $\varphi_2\,\mathfrak{d}q$ an den zweiten Körper überführt, der Rest
im Betrag $(w_1 + w_2)\,i^2\,dt$ „gehe verloren" infolge der im System
eintretenden Aenderung einer fremden Zustandsseite, also „zu
Gunsten einer fremden Energieart". Dann haben wir auch

hier wieder das vor uns, was wir oben näher besprachen: Mit dem „Fall" einer Energiemenge ist *stets* notwendig verbunden die Umwandlung einer anderen Energiemenge der gleichen Art in eine fremde Art.

Verstehen wir also beim nicht umkehrbaren Vorgang unter „Energiezufuhr" dieselbe Grösse $\varphi\, d\, q$ wie beim umkehrbaren, so liegen in beiden Fällen die Verhältnisse insofern gleich: einen „*Fall*" einer Energiemenge ohne gleichzeitige *Umwandlung* einer solchen giebt es nicht.

Andererseits: Gebrauchen wir den Ausdruck bei irreversibeln Vorgängen im erweiterten Sinne, wie wir es oben darlegten, so haben wir von einem „blossen Energieübergang" zu sprechen.

Wir kommen bei der Behandlung der *thermischen* Energie, zu der wir uns jetzt wenden wollen, auf diese Frage einer verschiedenen Definition desselben Ausdruckes zurück.[1])

Können wir denn nun auch für die *Wärme* eine solche formale Darstellung der Erscheinungen benutzen, wie wir sie hier bei der Elektricität zur Anwendung gebracht haben? Da wir bei umkehrbaren Vorgängen die (absolute) Temperatur $\vartheta$ und die Entropie $S$ in Analogie zum Potential $\varphi$ und zur elektrischen Ladung $q$ sahen, so fragt es sich: Können wir auch bei nicht umkehrbaren Vorgängen auf thermischem Gebiet die Art und Weise, wie zwei einander berührende Körper sich beeinflussen, dadurch beschreiben, dass wir zunächst einmal ihre Gesamtentropie constant setzen, sodass für die gleichzeitigen Aenderungen der beiden Entropiegrössen gilt:

$$-\, d\, S_1 = +\, d\, S_2 = \mathfrak{d}\, S,$$

---

1) In diesen Erörterungen liegt gleichzeitig die Antwort auf die von Mach verschiedentlich (Pop.-Wiss. Vorlesungen p. 195 u. 202. 1896; Principien der Wärmelehre p. 345 f. 1896) berührte Frage nach den *Grenzen* des Energieprincipes, d. h. nach den Grenzen für die *Substanzauffassung* der Energie: diese wird streng durchgeführt, wenn man $\varphi\, d\, q + w\, i^2\, d\, t$ als Energiezufuhr bezeichnet, sie wird durchbrochen, wenn man neben der Energie*zufuhr* $\varphi\, d\, q$ noch eine (stets positive) Energie*entwickelung* $w\, i^2\, d\, t$ zu berücksichtigen hat, sodass dann die Gesamtenergie eines Körpers ausser um den Betrag aller Energiezufuhren auch noch um den aller Energieentwickelungen wächst. Vgl. dazu auch einige Bemerkungen von H. le Chatelier am Schluss eines Aufsatzes in den Compt. rend. 117. p. 513. 1893.

rir also von dem „Uebergang" einer Entropiemenge $\mathfrak{d} S$ und 'on einem „Entropiestrom" $\sigma = \mathfrak{d} S / d t$ reden können?[1])

Und ferner: Haben wir erfahrungsgemäss Grund zu der Annahme, dass bei Entropieaufnahme oder Entropieabgabe der Zustand des Körpers sich in *zweierlei verschiedener* Weise ändert, nämlich einmal in umkehrbarer, dann aber auch in nicht umkehrbarer, indem nämlich irgend eine Zustandsvariable des Körpers sich *immer in demselben Sinne* ändert, mag die Richtung des Entropiestromes zwischen den beiden Körpern die eine oder die andere sein, gerade wie ein elektrischer Strom unabhängig von seiner Richtung immer eine Temperatur*steigerung* bewirkt?

*Wir wollen einmal diese beiden Fragen als bejaht annehmen und sehen, welche Folgerungen sich daraus ergeben.* Um die Analogie mit dem oben behandelten Fall der elektrischen Energie vollständig zu machen, sei noch angenommen, dass die stets im gleichen Sinne geänderte Variable auch hier wie dort einer *fremden* Zustandsseite angehört.

In die Aenderung $d E$ der Gesamtenergie werden wir dann nicht nur das bisher berücksichtigte Glied $\vartheta\, d S$ als charakteristisch für einen thermischen Vorgang aufzunehmen haben, sondern auch noch einen weiteren Summanden, den wir unserer Annahme gemäss proportional zum *Quadrat* des Entropiestromes setzen wollen. Beide Glieder können wir zusammenfassen zu dem Begriff der „thermischen Energiezufuhr" oder der „zugeführten Wärmemenge" $\mathfrak{d} Q$, um wieder kurz $d E$ gleich der Summe zugeführter Energiemengen, worunter speciell auch eine Wärmemenge, setzen zu können. Wir haben dann also zu schreiben:

$$\mathfrak{d} Q = \vartheta\, d S + \omega\, \sigma^2\, d t,$$

wo $\omega$ vollkommen analog zum elektrischen Widerstand $w$, abhängig von der Natur und dem jeweiligen Zustand des betreffenden Körpers.

Thun wir das, so können wir alle Verhältnisse in ganz derselben Weise behandeln, wie wir es oben mit den elek-

---

1) Fasst man den Entropiebegriff in *dieser* Weise, so findet man, wie ich früher näher ausgeführt habe (Zeitschr. f. phys. Chem. **29**. p. 27. 1899), in ihm den alten Begriff des Wärme*stoffs*, des caloricum, wieder.

trischen Vorgängen thaten: Berühren sich zwei Körper verschiedener Temperatur, so sprechen wir von einem „blossen Wärmeübergang“ zwischen beiden, genauer: von einem infolge des thermischen Vorganges bedingten Energieübergang; darunter ist zu verstehen, dass die Gleichung erfüllt sein soll:

$$\vartheta_1 \, \mathfrak{d} S - \omega_1 \sigma^2 dt = \vartheta_2 \, \mathfrak{d} S + \omega_2 \sigma^2 dt.$$

Und lassen wir den Wärmeübergang zwischen zwei solchen Körpern durch einen dritten, Arbeit leistenden, vermittelt werden, so finden wir ganz entsprechend wie oben, dass die thatsächlich gewonnene Arbeit hinter der im idealen Grenzfall ($\omega_1 = 0$, $\omega_2 = 0$) zu gewinnenden zurückbleibt um einen Betrag, der von den Eigenschaften der beiden Speicher und von der Stärke des Entropiestromes, also der *Geschwindigkeit* des thermischen Vorganges abhängt, mit ihr wächst: nämlich um $(\omega_1 + \omega_2)\sigma^2 dt$.

Es findet dieser Arbeitsverlust sein Aequivalent in den von uns angenommenen unabwendbaren, mit der Unterhaltung des Vorganges notwendig verknüpften, in ganz bestimmter Richtung sich abspielenden Energieänderungen der Wärmespeicher. Bei *directer* Berührung derselben geht infolge dieser unvermeidlichen „Energieumwandlung“ *alle* überhaupt gewinnbare Arbeit verloren.

Und wollten wir umgekehrt unter *Aufwand* von Arbeit Wärme von einem kälteren Körper zu einem wärmeren durch Vermittelung eines dritten „hinauf“ transportiren, so müsste *mehr* Arbeit aufgewendet werden als bei vollkommener Umkehrbarkeit, weil eben auch hier wieder jene stets gleichgerichtete Energieänderung statthat.

Es sind diese Verhältnisse schon vor einiger Zeit von F. Wald[1]) bei einer Besprechung des zweiten Hauptsatzes treffend geschildert in folgenden Worten:

„Die wirklich gewonnene oder aufgewendete Arbeit ist gleich dem idealen Grenzwert minus oder plus der zur Unterhaltung des Processes nötigen Arbeit. Ist die gewonnene Arbeit Null, dann ist zur Unterhaltung der Zustandsänderung die ganze im idealen Grenzfall gewinnbare Arbeit aufgewendet worden. Diesen Fall haben wir bei der gewöhnlichen Wärmeleitung vor uns; der Uebergang der Wärme von einem wär-

1) F. Wald, Zeitschr. f. physik. Chem. 2. p. 526. 1888.

meren Körper auf einen kälteren kann eine gewisse Arbeit leisten, natürlich auf Kosten der übergehenden Wärme. Wollten wir aber das *ganze Wärmegefälle* ausnützen, dann bleibt keins für die Wärmeleitung übrig, die Maschine, welche die Arbeit liefern sollte, bleibt in Ruhe. Geht die Maschine, dann nützt sie nicht die ganze Arbeit aus; lassen wir die Wärme durch blosse Leitung auf die niedere Temperatur übergehen, dann haben wir die ganze gewinnbare Arbeit zu Gunsten der Wärme verloren."

Man darf diese Sätze wohl hinstellen als eine Deutung unserer Formeln, wie wir sie oben in dem ganz analogen Falle des Elektricitätsüberganges schon näher durchgeführt haben.

Wir knüpfen zur weiteren Erläuterung noch an an die Wendungen: „auf Kosten der übergehenden Wärme", „zu Gunsten der Wärme".

Nach unserer Auffassung bedeuten sie, dass im ersten Falle die entgegengesetzte Gleichheit der beiden Grössen $(\mathfrak{d} Q)_1$ und $(\mathfrak{d} Q)_2$ *nicht* besteht, wohl aber im zweiten, dabei unter $\mathfrak{d} Q$ immer verstanden die Summe

$$\vartheta\, d S + \omega\, \sigma^2\, d t.$$

*Dieser* Ausdruck heisst hier „übergehende Wärme", und es tritt also hier die oben von uns als *erste* bezeichnete Auffassung solcher Uebergangsvorgänge in den Vordergrund. Aber gemäss dem oben auch schon bemerkten ist noch eine andere Auffassung möglich, bei der man nur das erste Glied $\vartheta\, d S$ allein als „übergehende Wärme" zu *bezeichnen* hätte, um dann von einem nur teilweisen Uebergang unter teilweiser Umwandlung sprechen zu können.

Man hat wohl einen Unterschied der Wärme gegenüber anderen Energieformen darin zu finden geglaubt, dass die Wärme einen Fall *ohne* gleichzeitige Umwandlung erfahren *könne*, während bei allen anderen Energiearten dies nicht möglich sei; Mach[1]) z. B. betont diesen Punkt als den wesentlichen: „Die Wärme *kann* einen Potentialfall erleiden, ohne — wenigstens nach der üblichen Schätzung — einen Energieverlust zu erfahren."

1) E. Mach, Pop.-Wiss. Vorlesungen p. 195. 1896.

Nach dem, was wir oben auf Grund unserer Auffassung darlegten, ist man nicht berechtigt, in dieser Richtung einen principiellen Unterschied festzustellen. Versteht man unter übergehender Wärme nur das Glied $\vartheta\, dS$, so findet auch beim Wärmefall eine Umwandlung statt, und umgekehrt, versteht man z. B. bei der Elektricität unter übergehender Energiemenge die Summe der *beiden* Glieder $\varphi\, d q + w\, i^2\, d t$, so fehlt auch bei dieser die Umwandlung wie im Fall der Wärme „nach der üblichen Schätzung".

Der Unterschied kommt thatsächlich nur dadurch zu stande, dass bei der Wärme die *Energiegrössen* $\mathfrak{d} Q$ es sind, die wir *direct* messen — zunächst in relativem, calorischem, dann durch ihre Beziehungen zu anderen Energien auch in absolutem, mechanischem Maass —, während wir wie bei anderen Energiearten so z. B. auch bei der Elektricität die einzelnen *Factoren* selbst: $\varphi$, $q$, $i$ der Messung zu unterziehen vermögen. So kommt man hier viel leichter dazu, die Grösse $\varphi\, d q$ gesondert ins Auge zu fassen, zumal es hier besonders deutlich sich zeigt, dass bei dem Elektricitätsübergang eine andere Zustandsseite der beiden Körper, die thermische, in Mitleidenschaft gezogen wird. Beim Wärmeübergang können wir die gleiche Auffassung durchführen, wenn wir eine irreversible Aenderung einer fremden Zustandsseite annehmen, wie wir das unserer ganzen Darstellung zu Grunde gelegt haben.

Wenn wir irgendwo von einer „übergehenden Energiemenge" reden, so ist das eben nur ein Ausdruck, den wir gebrauchen, um möglichst kurz die Beziehung zwischen den gleichzeitigen Zustandsänderungen zweier in Wechselwirkung stehender Körper auszusprechen. Je nachdem, welche Grösse wir darunter verstehen, haben wir betreffs der übergehenden Energiemenge verschiedenes auszusagen.

Lord Kelvin hat vor langer Zeit einmal die Frage erhoben, was denn im Falle der directen Wärmeleitung *aus der Arbeit werde*, die die Wärme sonst bei ihrem Fall (in einer Carnot'schen Maschine) leisten könne.[1] Diese Frage, von der Mach sagt, dass sie in Anbetracht des Energieprincipes auch heute keine unberechtigte sei, können wir auf *zweierlei*

---

1) Vgl. E. Mach, Die Principien der Wärmelehre p. 270. 1896.

/eise beantworten: entweder wir sagen, es geht „die Wärme" n Gegensatz zum Carnot'schen Fall im *vollen* Betrage über, der aber wir weisen darauf hin, dass zwar auch hier nur in teilweiser Uebergang „der Wärme" erfolge, dafür aber erner auch hier thatsächlich eine Arbeitsleistung vorliege, wenn auch in anderer Form wie bei Carnot's Maschine, indem nämlich der Zustand des abgebenden und empfangenden Körpers sich noch in anderer als nur thermischer Hinsicht ändert, derart dass die Gesamtenergie eines jeden *wächst.* Bei dieser letzteren Auffassung braucht man also keinen Unterschied zwischen dem irreversibeln und dem reversibeln, durch eine Carnot'sche Maschine vermittelten, Uebergang, zu machen.

Wenn wir für die von einem Körper aufgenommene Wärmemenge die Darstellung

$$\mathfrak{d} Q = \vartheta\, d S + \omega\, \sigma^2\, d t$$

wählen, so ergiebt sich aus ihr auch ohne weiteres, wie ich früher schon ausgeführt habe, die *Clausius'sche Ungleichung.* Denn wenn wir die „Umgebung" des Körpers ins Auge fassen, den Wärmespeicher, von dem er $\mathfrak{d} Q$ empfängt, und auf diesen die mit einem Index $a$ versehenen Grössen beziehen, so gilt neben $d S = - d S_a$:

$$- \mathfrak{d}\, Q = (\mathfrak{d}\, Q)_a = \vartheta_a\, d S_a + \omega_a\, \sigma^2\, d t,$$

oder also

$$\mathfrak{d}\, Q = \vartheta_a\, d S - \omega_a\, \sigma^2\, d t,$$

eine Formel, die als *der vollständige und bestimmte Ausdruck der Clausius'schen Ungleichung*

$$\mathfrak{d}\, Q < \vartheta_a\, d S$$

angesehen werden kann.

Das Ergebnis, dass nach unserer Anschauung $\mathfrak{d}\, Q$ sich so genau dieser berühmten Formel entsprechend ergiebt (auch mit $\vartheta_a$, nicht $\vartheta$, als Factor!), war für mich mit besondere Veranlassung, die Darstellung der thermischen Vorgänge in vollkommener Analogie mit anderen, z. B. den elektrischen, näher zu verfolgen.

Zu einer Darstellung der Wärmemenge $\mathfrak{d}\, Q$, die der Clausius'schen Ungleichung entspricht, kommen wir übrigens uch dann noch, wenn wir die bisher streng durchgeführte nalogie zwischen thermischen und andersartigen Vorgänge : *gewisser Beziehung* fallen lassen. Denken wir uns nämlich

einmal, dass diejenige Variable, die der Entropiestron
umkehrbar, in stets gleichem Sinne, ändert, nicht einer *f*
Zustandsseite angehört, sondern der thermischen selbst
nehmen wir an, dass die *Temperatur* des Körpers nic
umkehrbar durch Entropieaufnahme und Entropieabga
ändert wird, sondern daneben stets noch eine Zunahme
durch den Entropie*strom*, unabhängig von dessen Ric
Auch dann wird die Teiländerung der Gesamtenergie, d
thermischen Vorgang entspricht, wird die „thermische E
zufuhr" darzustellen sein in der Form

$$\mathfrak{d} Q = \vartheta\, d S + \omega\, \sigma^2 d t$$

mit positivem $\omega$, und es folgt die Clausius'sche Unglei
Freilich ist nun von einer „Energieumwandlung" bei s
thermischen Vorgang nicht mehr die Rede. Die Sache
dann so, wie es Mach einmal als einer möglichen Auff
entsprechend ausdrückt[1]): „Elektrische Energie verwande
durch den Widerstand in Wärme, Wärmeenergie aber
in Wärme."

Es wird sich empfehlen, solche verschiedene Möglich
nebeneinander im Auge zu behalten.

---

Die im vorstehenden besprochene Form der E
gleichung und Darstellung der verschiedenen Energieg
haben wir gewonnen auf Grund ganz bestimmter Ann
über die Art und Weise der Zustandsänderungen, d
betrachtete Körper durchmacht. Eben diese Annahmen
die Grundanschauung vom Wesen physikalischer Vorgän
deren Ausbildung und Durchführung von mir versucht
ist. Und diese Grundanschauung, die von der fast all
üblichen, meist stillschweigend angenommenen abweicht,
nun auch, die dazu führt, den Schluss auf eine Vermehru
Entropie bei irreversibeln Vorgängen abzulehnen, wie wi
den vorstehenden Betrachtungen auch schon die Annahme
unbedingten Constanz der Gesamtentropie eines abgeschlo
Systems zu Grunde gelegt haben.

Wir sahen ja oben, dass dieser Schluss nur dann a
zu erhalten ist, wenn man die Entropie ansieht und b

1) E. Mach, Die Principien der Wärmelehre p. 337. Anm.

als eine Grösse, die stets durch die jeweiligen Werte der anderen Zustandsvariabeln, unter anderen der Temperatur, völlig bestimmt ist. Um näher nachzuweisen, dass das nach *unserer* Auffassung *nicht* der Fall ist, wollen wir zunächst den idealen Fall der umkehrbaren Vorgänge ins Auge fassen.

Es handle sich dabei um das Zusammenwirken thermischer Vorgänge mit irgend welchen andersartigen; dann beschreiben wir die Erscheinungen mit Hülfe der Zustandsvariabeln $\vartheta$ und $S$ sowie — für jene zweite Zustandsseite — $J$ und $M$, derart dass wir zwei Gleichungen ansetzen zwischen je drei dieser vier Variabeln, oder also, wenn wir speciell die Zustands*änderungen* darstellen wollen, zwei lineare homogene Gleichungen zwischen je drei der Differentiale $d\vartheta$, $dS$, $dJ$, $dM$, deren Coefficienten im allgemeinen selbst Functionen der jeweils gewählten beiden Grundvariabeln sein werden.

Wie steht es nun mit solcher Darstellung, über die im Falle *umkehrbarer* Vorgänge kein Streit bestehen kann, im allgemeineren Fall der *nicht umkehrbaren* Processe?

Entweder — und das ist der bisher fast durchgängig eingenommene Standpunkt — verfährt man so, dass die besprochenen Beziehungen auch weiter bestehen bleiben sollen: dann ist insbesondere auch jetzt noch $S$ Function z. B. von $\vartheta$ und $M$; und das, was uns an den nicht umkehrbaren Vorgängen als charakteristisch sofort in die Augen fällt, die stets im gleichen Sinne beobachteten Temperatur*steigerungen*, führt man ein als durch Specialgesetze bestimmt, die zu dem unveränderten Schema der Zustandsgleichungen hinzutreten. Handelt es sich z. B. um Joule'sche Wärme, so ist eben $d\vartheta$ positiv von gewisser Grösse und darnach richtet sich das Differential $dS$.

Oder aber, man *erweitert* die sonst genügende Darstellung; in die Beziehung zwischen den gleichzeitigen Differentialen $d\vartheta$, $dS$, $dM$ treten noch neue Glieder ein: durch die thermische Verknüpfung des Körpers mit seiner Umgebung ist $dS$ bestimmt, und damit *ein Teil* des beobachteten $d\vartheta$ gegeben, ein anderer Teil, gleichfalls umkehrbar, durch $dM$, das die Verknüpfung von Körper und Umgebung hinsichtlich der zweiten Zustandsseite darstellt, ein dritter Teil von $d\vartheta$ ist aber nun nicht umkehrbar, stets positiv, gegeben als proportional zu $(dM/dt)^2 dt$, z. B. $i^2 dt$ im früheren Falle.

Die beiden Anschauungsweisen unterscheiden sich also auch darin, dass man bei der erstgenannten, älteren, die Temperaturänderung $d\vartheta$ gewissermaassen als das unmittelbar gegebene, primäre, ansieht, wonach dann die Aenderung der anderen Variabeln, $dS$, zu beurteilen ist, während dagegen bei der zu zweit dargelegten neueren Auffassung $dS$ und $dM$ die durch die Beziehung des Körpers zu seiner Umgebung festgelegten primären Grössen sind, nach denen sich $d\vartheta$ richtet. Es bezieht sich dann also $dS$ nur auf den Wärme*übergang*, nicht auch auf die sogenannte Wärme*entwickelung*; letztere kommt *neben* ersterem *direct* zum Ausdruck in dem zu $(dM/dt)^2 dt$ proportionalen Glied von $d\vartheta$.

Diese Auffassung ist nun der Allgemeinheit wegen von mir noch dahin *erweitert*, dass $d\vartheta$, wie es *linear* von $dS$ *und* $dM$ abhängt, so auch *quadratisch* von *beiden*, nicht nur von $dM$ allein, abhängen soll, und ferner erweitert in dem Sinne, dass ganz dasselbe wie für $d\vartheta$ auch für das Differential der anderen Intensität, $dJ$, gelten soll; damit ist auch das eingeführt, was wir oben annahmen, als wir dem Entropiestrom $dS/dt$ bez. $\sigma$ eine Wirkung im Sinne einer stets positiven Aenderung der fremden Intensität ($J$) zuschrieben.

Es haben also, um es zusammenzufassen, nach dieser Annahme die *beiden* Differentiale $dS$ *und* $dM$ *sowohl* einen *linearen* (umkehrbaren), *als auch* einen *quadratischen* (nicht umkehrbaren) „Einfluss“ auf die Aenderungen der *beiden* Intensitäten $\vartheta$ *und* $J$.

So kommen als allgemeiner Ausdruck der gegen die frühere abweichenden Anschauung die Zustandsgleichungen zu stande in der Form:

$$c_\vartheta\, d\vartheta = dS - g_{\vartheta,M}\, dM - \varkappa_S \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt + \gamma_{\vartheta,M} \left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt,$$

$$c_J\, dJ = dM - g_{J,S}\, dS - \varkappa_M \left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt + \gamma_{J,S} \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt,$$

wo die Factoren $c$, $g$, $\varkappa$, $\gamma$ besonders hohe Bedeutung haben werden, wenn wir sie als Körper*constanten* ansehen können.

Dabei ist — ich möchte das besonders betonen —, diese Aneinanderreihung der verschiedenen Glieder keineswegs eine willkürlich-lose, sondern insofern gesetzmässig geregelt, als

wischen den verschiedenen (constanten) Factoren feste Beziehungen bestehen:

Das Energiegesetz erfordert, dass

$$\frac{g_{\vartheta,M}}{c_\vartheta} = \frac{g_{J,S}}{c_J},$$

und wenn ferner die Eigentümlichkeit des Ohm'schen Gesetzes allgemein gelten soll, d. h. wenn, wie der elektrische Widerstand vom Potential des Körpers, so überhaupt jede Widerstandsgrösse von der *zugehörigen* Intensität *un*abhängig sein soll, so hat man die $\varkappa$ in bestimmter Weise durch die anderen Factoren auszudrücken, wie ich das früher näher ausgeführt habe. Und damit ist die Zahl solcher Beziehungen vielleicht noch nicht einmal erschöpft, das Wiedemann-Franz'sche Gesetz deutet z. B. auf eine Beziehung zwischen den beiden $\gamma$ im Falle der Wechselwirkung zwischen Elektricität und Wärme, und ganz entsprechenden Beziehungen würde man dann auch in anderen Fällen nachzugehen haben.

Dadurch, dass diese Gleichungen ein ganz allgemeines, in allen Fällen anwendbares Schema darstellen sollen, ist eine ganz bestimmte Grundlage gegeben, auf der es gilt, die Darstellung physikalischer Vorgänge aufzubauen. Wieweit die Durchführung dieser Aufgabe gediehen ist, lässt sich aus meinen bisherigen Arbeiten ersehen. Bei der Behandlung der thermoelektrischen Erscheinungen habe ich die nach obigem Schema gestalteten Grundgleichungen, die „Zustandsgleichungen", noch um neue Glieder erweitert, die nämlich die *Producte* der beiden „Strömungen" enthalten. Auch diese Glieder sind mit den übrigen noch enger zu verknüpfen dadurch, dass ihre (constanten) Factoren mit den anderen auf Grund einer allgemeinen Gesetzmässigkeit in Zusammenhang gebracht werden. Auf diese Frage, sowie auf die fernere, inwieweit etwa die Einführung dieser Productglieder leichte Aenderungen der früheren Schlüsse nötig macht, möchte ich später einmal eingehen.

Das eine sei übrigens hervorgehoben, dass ich eine Bestätigung meiner Grundanschauung viel eher von einer Prüfung ihrer *Folgerungen* an der Erfahrung erwarte, als von einer gliedweisen Prüfung der Grundgleichungen selbst, schon deshalb, weil es kaum möglich sein wird, die bei einer Heraus-

hebung einzelner Glieder sich ergebenden abstracten Verhältnisse auch nur einigermaassen genügend zu realisiren.

Zu wenig concret ist ja auch die im vorstehenden bei unseren principiellen Erörterungen angenommene Art und Weise der gegenseitigen Beeinflussung zweier Körper, die jeder in sich als *völlig homogen*, beide zusammen als System von *äusseren* Einflüssen *völlig unberührt* vorausgesetzt werden. Der Prüfung zugänglich ist der Fall, wo es sich um eine continuirliche Reihe von Volumenelementen handelt, für deren Zustandsänderungen die oben aufgestellten Gleichungen gelten sollen. So liefert z. B. die Behandlung der thermoelektrischen Erscheinungen — im weitesten Sinne — einen, wenn auch nur indirecten Beweis für die Brauchbarkeit unserer Annahme, dass ein Entropiestrom eine irreversible Potentialänderung erzeugt (gerade wie ein Elektricitätsstrom eine irreversible Temperaturänderung), die für die ganze Potentialverteilung im durchströmten Körper mit von Einfluss ist. Nach dem, was ich früher über den Zusammenhang zwischen *Cohäsion* und Wärme ausgeführt habe, muss ferner in einem von Wärme durchströmten Körper auch eine irreversible Aenderung des *Härtegrades* eintreten, und infolgedessen eine Verteilung dieser Intensität im wärmeleitenden Körper, die erst durch Berücksichtigung der äusseren „mechanischen" Einflüsse auf den Cohäsionszustand völlig bestimmt ist, gerade wie die Temperaturverteilung in einem elektrisch durchströmten Körper — und damit auch die Potentialverteilung — sich nach den äusseren thermischen Einflüssen richtet.[1])

Die enge Verknüpfung, die nach unserer Anschauung zwischen thermischen und anderen physikalischen Vorgängen besteht und sich in der eben wenigstens angedeuteten Weise auch bei der „blossen" Wärmeleitung äussert, bildet den eigentlichen Gegenstand, über den der zweite Hauptsatz der Thermodynamik Aussagen macht.

Wollen wir seinen Inhalt zum Schluss *möglichst allgemein* formuliren, so können wir nach dem oben ausgeführten das

1) Das neuerdings von F. Kohlrausch (Ann. d. Phys. **1.** p. 132. 1900) behandelte Problem des stationären Temperaturzustandes in einem elektrisch geheizten Leiter.

in folgender Weise thun, wenn wir unter „aufgenommener Wärmemenge" *stets nur* den Ausdruck $\vartheta \, d\,S$ verstehen:

Der Uebergang einer Wärmemenge zwischen zwei ungleich temperirten Körpern ist stets verbunden mit der Umwandlung einer Wärmemenge und einer fremden Energiemenge ineinander.

Einen solchen Vorgang können wir, freilich nur unter idealen Verhältnissen, *umkehrbar* sich abspielen lassen in einem (Carnot'schen) Kreisprocess eines dritten vermittelnden, Körpers, derart, dass sowohl ein „Fallen" mit Verlust an übergehender Wärmemenge, als auch ein „Steigen" mit Gewinn an solcher eintreten kann.

Ein entsprechender Process geht unter den natürlichen Verhältnissen *nicht* umkehrbar nur in dem einen Sinne eines Fallens unter Verlust an Wärme zu Gunsten einer fremden Energieart vor sich.

Leipzig, 30. März 1901.

(Eingegangen 31. März 1901.)

## 4. *Ueber Atom- und Molecularräume*[1]; *von J. Traube.*

### 1. Das Volumen der Flüssigkeiten beim Siedepunkte.

Die gesetzmässigen Beziehungen, welche für die Molecularräume von Verbindungen bei den normalen Siedepunkten bestehen, wurden bekanntlich zuerst von Hermann Kopp erkannt und in einer Gleichung zusammengefasst:

$$V_m = \Sigma V_a,$$

in Worten: Das Molecularvolumen einer Verbindung (der Quotient aus Moleculargewicht und Dichte) ist gleich der Summe der Atomvolumina. Die Berechnung dieser Atomvolumina erfolgte durch einen Vergleich der Volumina verwandter Verbindungen von bestimmten Unterschieden in der Zusammensetzung. Indessen erkannte bereits Kopp, dass obige Gleichung eine Regel darstelle, welche häufig nur in grober Annäherung den Beobachtungen entsprach.

Die Arbeiten zahlreicher Nachfolger Kopp's auf diesem Gebiete haben nichts wesentlich Neues erbracht. Zu erwähnen sind indessen die Arbeiten Schröder's, welcher fast gleichzeitig mit Kopp die Volumina flüssiger und fester Stoffe bestimmte, und zu dem Ergebnisse gelangte, dass die Atomvolumina der Elemente, aus denen sich das Molecularvolumen einer Verbindung additiv zusammensetzt, in multiplen Verhältnissen zu einander stehen. Ob in dieser Annahme ein richtiger Kern enthalten ist, ist auch heute noch nicht entschieden.

### 2. Das Volumen der Flüssigkeiten bei 0° C.

Horstmann[2]) hat zuerst die Volumina flüssiger Verbindungen bei *gleicher* Temperatur, und zwar bei 0°, aufeinander bezogen. Von der Annahme ausgehend, dass auch alsdann das Molecularvolumen sich additiv aus der Summe

1) Frühere Mitteilungen hierüber vgl. Wied. Ann. **61.** p. 380—390, p. 391—396 u. p. 396—400. 1897; ferner Ahrens' Samml. chem. u. techn. Vortr. **4.** p. 1. 1899.

2) A. Horstmann, Graham-Otto-Landolt's Lehrb. f. Chem. **1.** p. 354. 1895.

tomräumen berechnen lasse, erzielte er zwar in manchen
ı eine bessere Uebereinstimmung von Beobachtung und
hnung als Kopp, indessen ergaben sich gewisse Schwierig-
., deren Beseitigung Horstmann nicht gelang. Während
das Molecularvolumen eines Kohlenwasserstoffs von der
el $C_nH_{2n}$ bei den Siedepunkten annähernd gleich ist
dem Volumenzuwachs, welcher einer $CH_2$-Gruppe ent-
t, erwies sich das Molecularvolumen bei 0° bei allen
ı Kohlenwasserstoffen um etwa 25 Einheiten grösser als
*n* fache Volumenzuwachs.[1])

)iese ominöse Zahl von im Mittel 25 Einheiten kehrt an
ıiedenen Stellen von Horstmann's Berechnungen wieder[2]),
dass Horstmann jener Zahl eine befriedigende Deutung
ben wusste.

)iese Schwierigkeiten verschwinden jedoch sogleich, wenn
wie dies von mir[3]) zuerst geschehen ist, die Volumen-
ltnisse der Stoffe bei gleichen Temperaturen durch eine
ıung darstellt:

$$V_m = \Sigma V_a + \Phi.$$

)iese Gleichung unterscheidet sich von Kopp's Gleichung
die Grösse $\Phi$, das „moleculare Covolumen", welches
ɔm Standpunkte der kinetischen Hypothese aus als den
gedeutet habe, welcher den Atomen für ihre fort-
tende Bewegung zur Verfügung steht. Weiter unten wird
eigen, dass zwischen der Gleichung von H. Kopp und
igen von mir kein Widerspruch besteht.

)ie Gleichung $V_m = \Sigma V_a + \Phi$ gilt, wie ich gezeigt habe,
l für homogene Verbindungen (Gase, Flüssigkeiten und
Stoffe), wie für Lösungen und Mischungen. Die Atom-
ina erfahren bei den Vorgängen der Erstarrung sowie
ösung keine oder nur secundäre Aenderungen, sodass
ɔntractionen und Dilatationen, welche bei jenen Vor-
ı, wie auch bei chemischen Reactionen eintreten, fast
ıliesslich auf die Aenderung der Grösse $\Phi$ zurückzu-
ı sind.

) Vgl. A. Horstmann, l. c. p. 421.
) l. c. p. 402 u. 428.
) J. Traube, Ahrens' Samml. chem. u. techn. Vortr. 4. p. 1. 1899.

Indessen sind die von mir in ähnlicher Weise wie von Kopp, jedoch aus verdünnten Lösungen berechneten Atomvolumina keineswegs Constanten, welche von der Natur der Stoffe unabhängig sind. *Das Atomvolumen eines Elementes ändert sich vielmehr von Stoff zu Stoff; es ist um so kleiner, je grösser die Anziehung zu den benachbarten Atomen ist.* Aus diesem Grunde hat beispielsweise derjenige Sauerstoff, welcher direct mit Wasserstoff verbunden ist, ein kleineres Volumen, als der mit Methyl verbundene Sauerstoff, und dieser wiederum ein kleineres Volumen, als der Sauerstoff, welcher mit Aethyl, Propyl etc. in Verbindung steht. Die von mir an anderer Stelle mitgeteilten Atomvolumina sind daher nur als *Mittelwerte* aufzufassen, mit denen man in ähnlicher Weise rechnen kann, wie in der kinetischen Gastheorie mit den Mittelwerten der Geschwindigkeiten.

*Die $\Sigma V_a$ ist nun nichts anderes, als die Grösse $b$ von van der Waals.*

Wenngleich dieser Nachweis schon früher von mir[1]) geführt wurde durch directen Vergleich der von mir berechneten Werte $\Sigma V_a$ mit den Werten des kritischen Volumens $b = v_k/3$, so wird doch eine weitere Bestätigung jener Annahme um so weniger überflüssig sein, als der frühere Nachweis wegen der erheblichen, nur ungenau bekannten Temperaturcoefficienten von $b$ mit grösseren Fehlern behaftet war.

Lewis[2]) hat an einigen Beispielen gezeigt, dass man aus den Volumenwerten einer Flüssigkeit für verschiedene Temperaturen mit Hülfe der Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T$$

die Grössen $a$ und $b$ berechnen kann. Unter Verwertung des Beobachtungsmateriales, welches uns durch die vortrefflichen Arbeiten von Young[3]) zur Verfügung steht, habe ich diese

1) J. Traube, Wied. Ann. **61.** p. 383. 1897.

2) P. Lewis, Zeitschr. f. physik. Chem. **32.** p. 382. 1900.

3) S. Young, Phil. Trans. **176.** p. 123. 1886; **178.** p. 57. 1887; **180.** p. 137. 1889; Journ. Chem. Soc. **55.** p. 486. 1889; **59.** p. 125. 1891; **63.** p. 1191. 1893; **67.** p. 1071. 1895; **71.** p. 446. 1897; **73.** p. 675. 1898; **75.** p. 873. 1899; **77.** p. 145 u. 1128. 1900; ferner Phil. Mag. dieselben Jahrgänge.

hnung in grösserem Maassstabe durchgeführt. Die
en $a$ und $b$ sind, wie dies schon früher von mir fest-
lt wurde, mit der Temperatur veränderlich. Ich be-
ıke mich darauf, in folgender Tabelle unter $b_{273}$ die
› $b$ für 0° C. wiederzugeben, welche auf diesem Wege
nehreren Volumenwerten in der Nähe von 0° berechnet
ın.

Jnter $\Sigma V_a$ in Columne VIII sind daneben gestellt die
nir für eine Temperatur von 0° berechneten Summen
ıtomräume.

ın Columne IX finden sich Werte $b_{273}$, welche nach einer
an't Hoff[1]) auf Grund des Satzes von der geraden Mittel-
abgeleiteten Gleichung berechnet wurden. Diese Glei-
; lautet:

$$b_{273} = v_{273} - \frac{273\, v_{273}}{T_k}.$$

st das Molecularvolumen bei 0° C. und $T_k$ die kritische
eratur.

Die Werte $b$ in Columne VII, VIII und IX weichen zum
erheblich voneinander ab. Wir wollen nicht eingehend
ıeiden, welche Werte am zuverlässigsten sind.

Die Gleichung

$$b_{273} = v_{273} - \frac{273\, v_{273}}{T_k}$$

ur mit erheblichen Einschränkungen.[2])

Die Werte $\Sigma V_a$ sind gleichfalls zum Teil mit nicht un-
lichen Fehlern behaftet, zumal es sich, wie bereits er-
t wurde, hier nur um Mittelwerte handelt.

Aber auch gegen die nach van der Waals' Gleichung
hneten Werte ist der Einwand zu erheben, dass jene
hung keineswegs streng gültig ist, und insbesondere für
iirte Flüssigkeiten nur eine beschränkte Gültigkeit besitzt.
Somit kann es uns nicht wundern, dass die Abweichungen
ıigen Fällen 10 bis 12 Proc. betragen.

Wir dürfen aber folgern, dass *in erster Annäherung*
= $b$ ist.

---

1) J. H. van't Hoff, Vorles. über theor. u. phys. Chem. **3**. p. 30. 1900.
2) l. c.

| | I | II | III | IV | | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII | XIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $T_k$ | $v_k$ | $b_k$ | $v_0$ Guldb. | $v_0$ Berth. | $v_0$ | $v_{273}$ | $b_{273}$ | $\Sigma V_{a_{273}}$ | $v_{273} - \frac{273\, v_{273}}{T_k}$ | $MR$ | $\frac{b_k}{MR}$ | $\frac{V_k}{v_k}$ | $\frac{v_k}{v_0}$ |
| n-Pentan | 470,2 | 309,9 | 103,3 | — | 80,5 | 80,5 | 112,4 | 86,9 | 86,1 | (79,8) | 25,32 | 4,08 | 3,76 | 3,85 |
| Isopentan | 460,8 | 306,5 | 102,2 | — | 81,3 | 81,8 | 112,8 | 87,5 | 86,1 | (80,1) | 25,32 | 4,08 | 3,73 | 3,77 |
| n-Hexan | 507,8 | 366,3 | 122,1 | 96,1 | 98,5 | 94,8 | 127,1 | 101,1 | 102,1 | (98,0) | 29,70 | 4,11 | 3,83 | 3,86 |
| Diisopropyl | 500,4 | 356,0 | 118,7 | — | — | — | 126,3 | 100,5 | 102,1 | (91,8) | — | — | 3,74 | — |
| n-Heptan | 539,9 | 425,7 | 141,9 | — | 106,1 | 106,1 | 142,5 | 114,5 | 118,1 | (106,5) | — | — | 3,86 | 4,01 |
| n-Oktan | 569,2 | 488,9 | 163,0 | 123,5 | — | 123,5 | 158,3 | 128,1 | 134,1 | (120,3) | 36,95 | 4,18 | 3,86 | 3,96 |
| Diisobutyl | 549,8 | 480,8 | 160,3 | — | — | — | 160,2 | 129,1 | 134,1 | (120,4) | — | — | 3,81 | — |
| Hexamethylen | 553,0 | 306,7 | 102,2 | — | — | — | 105,2 | 84,8 | 82,8 | 79,2 | — | — | 3,71 | — |
| Benzol | 561,5 | 256,3 | 85,4 | 66,4 | 66,3 | 66,4 | 86,5 | 70,3 | 64,5 | 65,5 | 25,93 | 3,29 | 3,75 | 3,86 |
| Fluorbenzol | 559,55 | 270,3 | 90,1 | 70,6 | 70,6 | 70,6 | 91,5 | 74,1 | 66,7 | 69,2 | — | — | 3,79 | 3,83 |
| Chlorbenzol | 638,0 | 306,4 | 102,1 | 79,5 | 78,5 | 79,0 | 99,5 | 82,8 | 74,8 | 78,0 | 30,90 | 3,30 | 3,78 | 3,88 |
| Brombenzol | 670,0 | 322,4 | 107,5 | — | 82,2 | 82,2 | 102,9 | 87,1 | 78,9 | 81,9 | 33,76 | 3,18 | 3,80 | 3,92 |
| Jodbenzol | 721,0 | 348,4 | 116,1 | 90,4 | 89,2 | 89,8 | 109,3 | 93,5 | 82,6 | 88,8 | — | — | 3,78 | 3,88 |
| Kohlenstofftetrachlorid | 556,15 | 276,0 | 92,0 | 72,7 | 72,2 | 72,5 | 94,0 | 75,7 | 71,9 | 70,9 | 26,40 | 3,48 | 3,67 | 3,81 |
| Zinntetrachlorid | 591,7 | 347,3 | 115,8 | 87,0 | 87,8 | 87,4 | 113,8 | 91,8 | — | 87,5 | — | — | 3,74 | 3,97 |
| Aethyläther | 467,4 | 280,7 | 93,6 | 72,6 | 71,7 | 72,2 | 100,6 | 78,1 | 75,5 | 71,2 | 22,31 | 4,19 | 3,81 | 3,89 |
| Methylformiat | 487,0 | 171,8 | 57,3 | 45,3 | — | 45,3 | 60,5 | 47,4 | 43,0 | 43,6 | — | — | 3,93 | 3,79 |
| Methylacetat | 506,7 | 227,4 | 75,8 | 57,8 | — | 57,8 | 77,4 | 61,3 | 59,0 | 56,6 | 18,03 | 4,20 | 3,84 | 3,93 |
| Aethylformiat | 508,3 | 229,1 | 76,4 | 58,4 | — | 58,4 | 78,4 | 61,9 | 59,0 | 57,4 | 17,93 | 4,26 | 3,89 | 3,92 |
| Aethylacetat | 523,1 | 285,8 | 95,3 | 72,8 | — | 72,8 | 96,4 | 76,8 | 75,0 | 71,3 | 22,14 | 4,30 | 3,94 | 3,92 |
| Methylpropionat | 530,4 | 282,0 | 94,0 | 70,4 | — | 70,4 | — | — | 75,0 | — | 22,41 | 4,15 | 3,90 | 4,00 |
| Methylalkohol | 513,0 | 118,0 | 39,3 | 29,8 | — | 29,8 | 39,5 | 33,0 | 24,4 | 29,0 | 8,16 | 4,81 | 4,55 | 3,96 |
| Aethylalkohol | 516,1 | 166,9 | 55,6 | 44,9 | — | 44,9 | 57,1 | 46,7 | 40,4 | 42,0 | 12,71 | 4,37 | 4,02 | 3,72 |
| Propylalkohol | 536,7 | 217,6 | 72,5 | 58,1 | — | 58,1 | 73,3 | 60,8 | 56,4 | 54,7 | 17,42 | 4,16 | 4,00 | 3,74 |
| Essigsäure | 594,6 | 170,4 | 56,8 | 43,8 | — | 43,8 | 56,1 | 46,4 | 37,8 | 43,2 | 12,93 | 4,39 | 4,99 | 3,89 |

Nunmehr wird das moleculare Covolumen $\Phi = v - b$, und
inneren Druck $K = a / v^2$ einer Flüssigkeit berechnet
ı in einfachster Weise, indem man das moleculare Covolumen
.ch annähernd dem Molecularvolumen) des Gases bei der
ıperatur $T$ durch das moleculare Covolumen der Flüssigkeit
derselben Temperatur dividirt. Es ist somit

$$K_{273} = 22380 / \Phi_{273} \text{ Atm.},$$

ın $\Phi_{273}$ das in Cubikcentimetern gemessene moleculare Coımen der Flüssigkeit bei 273° ist. Die aus den so behneten Drucken $K$ berechneten Werte $a$ stimmen mit den kritischen Grössen abgeleiteten Werten $a$ meist genügend rein, wie dies früher von mir[1]) gezeigt wurde.

In meinen früheren Mitteilungen[2]) habe ich es für wahreinlich erklärt, dass der Satz von Avogadro auch für ıssigkeiten gültig sei, dass demnach das moleculare Coumen der Flüssigkeiten bei Berücksichtigung ihres Assotionsgrades für gleiche Temperaturen gleich gross sei. Diese nahme würde natürlich erfordern, dass der innere Druck $K$ r (nicht associirten) Flüssigkeiten bei gleicher Temperatur enfalls gleich gross wäre.

Veranlasst wurde ich zu jener Annahme zunächst durch gehende Untersuchungen der Volumenverhältnisse wässeriger sungen. Das „moleculare Lösungsvolumen" des gelösten ffs (gleich Volumen der Lösung minus Volumen des Lösungstels) konnte auch gleich gesetzt werden einer Summe von mräumen, vermehrt um das moleculare Covolumen, und dieses moleculare Covolumen ergab sich bei Berücksichtig der Ionisation für die verschiedenartigsten Stoffe ein rt, welcher sich selten um mehr als 2—3 Proc. von 12,4 ccm 15° entfernt. Für *wässerige* Lösungen gilt demnach, wenn h nur *annäherungsweise*, der *Satz* von Avogadro, und die fache Methode der Moleculargewichtsbestimmung, zu welcher Gleichheit des Covolumens führte, entbehrt nicht einer oretischen Begründung.

---

1) J. Traube, Wied. Ann 61. p. 384. 1897.

2) J. Traube, Ahrens' Samml. chem. u. techn. Vortr. 4. p. 29 ff. 9.

Bei *homogenen* Flüssigkeiten liegen die Verhältnisse nicht so einfach. Aber wenn man zunächst nur die nicht associirten Flüssigkeiten in Betracht zog, wie Kohlenwasserstoffe, Aether, Säureester, Säureanhydride, Amine etc., so berechnete sich bei Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Atomräume[1]) ein moleculares Covolumen, welches bei 15° in der Nähe von 25 ccm lag, jener Zahl, welche Horstmann bei seinen Rechnungen mehrfach begegnet war, ohne dass er dieselbe in befriedigender Weise zu deuten wusste. Für associirte Flüssigkeiten, insbesondere Hydroxylverbindungen, lag das moleculare Covolumen innerhalb der Grenzen 9 und 25 ccm. Unter der Annahme, dass auch hier das moleculare Covolumen eines complexen Molecüls gleich etwa 25 ccm bei 15° sei, wurden von mir die Associationsfactoren[2]) berechnet, welche soweit mit denen von Ramsay und Shields u. a. übereinstimmten, dass auch diese associirten Flüssigkeiten bei Berücksichtigung des Associationsgrades keineswegs gegen die Gültigkeit des Satzes von Avogadro zu sprechen schienen.

Wenn man indessen mit Hülfe der Werte $v_{273}$ in Columne VI und $b_{273}$ in Columne VII die Werte $\Phi = v - b$ berechnet, so erkennt man, dass für homogene, nicht associirte Flüssigkeiten das moleculare Covolumen vielfach so verschieden ist, dass der Satz von Avogadro keineswegs allgemein gelten könnte.

Dennoch spricht eine von Kamerlingh Onnes[3]), Lewis[4]) und Nernst[5]) kinetisch und auch thermodynamisch begründete Gleichung sehr dafür, dass der Satz von Avogadro wenigstens *in roher Annäherung* für homogene Flüssigkeiten gültig ist.

Diese Gleichung lautet:

$$\lambda = R\,T \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b}\,.$$

---

1) Es muss hier indessen zugegeben werden, dass die Berechnung der Atomräume, namentlich für Halogenverbindungen, sowie ferner der Ringdecremente nicht einwandsfrei ist.

2) Die bisher befolgte Berechnung der Associationsfactoren bedarf der Aenderung. Offenbar ist (vgl. Muller, Chem.-Zeitg. 19. Mai 1900), wenn 25,9 das normale moleculare Covolumen bei 15° ist, und $\Phi$ das gefundene, bei Gültigkeit des Satzes von Avogadro der Associationsfactor $x = 25{,}9 / \Phi$.

3) Kamerlingh Onnes, Arch. Néerl. **30.** p. 101. 1897.

4) P. Lewis, Zeitschr. f. physik. Chem. **32.** p. 384. 1900.

5) W. Nernst, Theor. Chem. **3.** p. 236. 1900.

Es ist $\lambda$ die moleculare Verdampfungswärme bei der stemperatur $T$, $R$ ist die Gasconstante, $b$ die Grösse von der Waals, $v_2$ das Volumen im Dampfzustande, $v_1$ im sigkeitszustande bei der Siedetemperatur.

Dass diese Gleichung bis auf einen constanten Factor Thatsachen entspricht, zeigt folgende Zusammenstellung $\lambda_{ber.}$ und $\lambda_{beob.}$ in Calorien.

| | $\lambda$ ber. | $\lambda$ beob. | $\lambda$ ber. / $\lambda$ beob. | |
|---|---|---|---|---|
| ethyläther | 4200 | 6600 | 0,64 | Lewis |
| ethylformiat | 4500 | 6900 | 0,65 | " |
| ethylpropionat | 4800 | 7400 | 0,65 | " |
| enzol | 4800 | 7200 | 0,66 | " |
| luorbenzol | 4670 | 7270 | 0,64 | Traube[1]) |
| hlorbenzol | 5620 | 8100 | 0,69 | " |
| rombenzol | 6040 | 8600 | 0,70 | " |
| odbenzol | 6390 | 9760 | 0,65 | " |
| opentan | 3980 | 6000 | 0,66 | " |
| auerstoff | 1170 | 1610 | 0,72 | " |

Es ist somit die nach obiger Gleichung berechnete Verpfungswärme gleich angenähert $^2/_3$ der beobachteten Verpfungswärme. Dass dieser Factor wahrscheinlich auf die nachlässigung eines Gliedes der Gleichung zurückzuführen welches auf den Unterschied der specifischen Wärmen von npf und Flüssigkeit Bezug nimmt, hat Lewis gezeigt.

Nach Trouton's Satze ist nun für nicht associirte Flüssigen $\lambda / R T =$ const.; folglich ist das Covolumen des Dampfes $- b$ dem Covolumen der Flüssigkeit $v_1 - b$ beim Siedekte proportional. *Bei gleicher Temperatur können somit die cularen Covolumina der Flüssigkeiten nicht mehr verschieden als diejenigen des Dampfes; der Satz von Avogadro würde t für homogene Flüssigkeiten, wenn auch nur in roher Anrung, gelten.*[2])

1) Die Dampf- und Flüssigkeitsvolumina, sowie Siedetemperaturen len von mir für die ersten fünf Verbindungen den Arbeiten von ng entlehnt, die Verdampfungswärme $\lambda$ beob. wurde in einigen Fällen $dp/dT$ (vgl. S. Young) nach der Gleichung von Clausius beiet. Der Sauerstoff enthielt 7 Proc. Stickstoff (vgl. Ann. d. Phys. 1. 2. 1900).

2) Ich hoffe, auf diese wichtige Frage später nochmals zurückzunen. Vorläufig muss es daher unentschieden bleiben, ob die früher

### 3. Das Flüssigkeitsvolumen bei der kritischen Temperatur und bei übereinstimmenden Temperaturen.

In Columne II der Tabelle p. 552 finden sich die nach dem Satze der geraden Mittellinie von Cailletet und Mathias berechneten kritischen Volumina der von Young[1]) untersuchten Verbindungen; in Columne III die Werte $v_k/3 = b_k$.

Da bei 0° C. die Gleichung gilt $v_{273} = b_{273} + \Phi$, bei der kritischen Temperatur $v_k = 3\,b_k$, so ist zu folgern, dass *bei der kritischen Temperatur und bei übereinstimmenden Temperaturen die Atomvolumina b und das moleculare Covolumen im multiplem Verhältnisse zu einander stehen.* Bei der kritischen Temperatur ist das moleculare Covolumen, der Raum für den freien Aether[2]) doppelt so gross, als der „Kernraum" der Atome (der von der Materie wirklich eingenommene Raum), vermehrt um den Raum für den gebundenen Aether.

Ich bin mir bewusst, dass mein Schluss nicht hypothesenfrei ist, und könnte mir denken, dass auch eine Volumentheorie durchführbar wäre, welche die Begriffe $b$ und $\Phi$ nicht als gesonderte Volumengrössen betrachtet. Zur Zeit scheint mir aber in Anlehnung an van der Waals' Gleichung die strenge Scheidung beider Volumenbegriffe weitaus am aussichtsvollsten, und demgemäss erscheint es mir einstweilen geboten, auch bei der kritischen Temperatur die gesonderte Existenz eines molecularen Covolumens anzunehmen. Mit der Aetherhypothese vom gebundenen und freien Aether würde diese Volumentheorie in gutem Einklang stehen.

Nach Guldberg[3]) kann man die normalen Siedetemperaturen in roher Annäherung als übereinstimmende Temperaturen bezeichnen. Es folgt hieraus, dass *das moleculare Covolumen auch bei den Siedepunkten den Grössen b und den Gesamträumen angenähert proportional ist.*

---

von mir gegebenen Methoden der Moleculargewichtsbestimmung, insoweit dieselben sich auf *homogene* Flüssigkeiten beziehen, theoretisch begründet sind, oder nur empirische Bedeutung haben.

1) Es sei hervorgehoben, dass das Moleculargewicht stets von Young auf H = 1 bezogen wurde.

2) J. Traube, Ahrens' Samml. chem. u. techn. Vortr. **4.** p. 73. 1899.

3) C. M. Guldberg, Zeitschr. f. physik. Chem. **5.** p. 375. 1890.

*Somit stehen die Ergebnisse der Arbeiten von Kopp in bestem lang mit den Ergebnissen von mir.* Auch bei den normalen ɜpunkten gilt die Gleichung $V_m = \Sigma V_a + \Phi$; nur ist die ıse $\Phi$ der $\Sigma V_a$ proportional, und daher von Kopp übern worden.

Das Wärmeausdehnungsgesetz, wie sich dasselbe schon der Theorie der übereinstimmenden Zustände ergiebt, ɜt hiernach:

Beim Uebergang von einer übereinstimmenden Temperatur ıiner zweiten sind die Ausdehnungscoefficienten sämtlicher ısigkeiten gleich gross.

Nach van der Waals ist $b_k$ gleich dem 4fachen Kernmen der Atome. Nach den Theorien von Clausius und ısotti ist die Molecularrefraction

$$\frac{M}{d} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$$

ungefähres Maass dieses Kernvolumens, sofern man unter $\mu$ Brechungsindex für unendlich lange Wellen versteht.

Diese Theorie würde indessen gar nicht mit den Beobːungen in Einklang stehen, wenn man für $\mu$ etwa die Ditricitätsconstante oder den Brechungsindex für elektrische len von grossen Amplituden einführen wollte. Offenbar diese Grössen in vielen Fällen, bei Hydroxylverbindungen etc., reines Maass des Volumens, da besondere Absorptionen Dielektricitätsconstante anormal vergrössern. Viel geeter ist jedenfalls zur Prüfung der Theorien von van der ıls sowie Clausius-Mossotti, Cauchy's Constante $A$ der optische Brechungsindex.

In Columne X der Tabelle p. 552 finden sich die aus hl's Arbeiten entlehnten Molecularrefractionen

$$\frac{M}{d} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$$

ꝛ0° bezogen auf die Wasserstofflinie $\alpha$. Da die Molecularıction für Gase und Flüssigkeiten innerhalb eines sehr ɜn Temperaturbereiches nahezu gleich gross ist, so darf annehmen, dass auch bei der kritischen Temperatur jene ıse annähernd denselben Wert hat wie für 20°. Es finden nun in Columne XI die Quotienten aus $b_k$ und den Werten Molecularrefraction.

Diese Quotienten sind sehr interessant. Dieselben sind zwar keineswegs constant, aber wenn man von den stark associirten Verbindungen, wie Methyl- und Aethylalkohol, Essigsäure absieht, so erkennt man, dass für die C, H, O-haltigen Verbindungen der *Fett*reihe *die Grösse $b_k$ annähernd gleich ist dem 4 fachen Kernvolumen.*

Die *Forderung der Theorien von van der Waals sowie von Clausius-Mosotti zeigt sich daher bei zahlreichen Verbindungen erfüllt*, indem ich bemerken möchte, dass nicht nur bei den in der Tabelle erwähnten Kohlenwasserstoffen, Aethern und Estern, sondern auch bei zahlreichen anderen Verbindungen $b_k / MR$ angenähert gleich 4 ist.

Eine bemerkenswerte Ausnahme bilden aber ausser Kohlenstofftetrachlorid die Benzolverbindungen. Der geringere Proportionalitätsfactor scheint hier in irgend welchem causalen Zusammenhange zu den im Benzol vermuteten drei „Doppelbindungen" zu stehen, insofern schon aus früheren Arbeiten[1]) von mir folgt, dass auch Verbindungen mit weniger Doppelbindungen sich in dieser Beziehung anormal verhalten.

Aus all diesen Betrachtungen folgt, *dass es zweckmässig ist, bei den Flüssigkeiten wie bei den Gasen nicht zwei, sondern drei verschindene Volumenbegriffe zu unterscheiden*, nämlich:

1. Das Kernvolumen;

2. Die Constante $b$, welche veränderlicher ist als das Kernvolumen, demselben aber in vielen Fällen proportional gesetzt werden kann. Der früher von mir gebrauchte Ausdruck: „Schwingungsvolumen" ist nicht recht passend, und daher besser zu vermeiden.

3. Das moleculare Covolumen.[2])

Vielleicht ist es auch nicht unzweckmässig, neben dem Kernvolumen ein atomares und moleculares Covolumen zu unterscheiden, die Aetherhülle nach Clausius, oder den Raum für den gebundenen Aether, bez. den Raum für den freien Aether.

*Erst durch die Einführung jener drei Volumenbegriffe in die Volumenlehre der Flüssigkeiten wird die volle Analogie zwischen Gas- und Flüssigkeitszustand herbeigeführt. Solange man bei den*

1) J. Traube, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **30.** p. 2740. 1897.

2) Zuweilen wird die Constante $b$ als das Covolumen bezeichnet. Es wäre wünschenswert, dass man allgemein nur die Grösse $v - b$ mit diesem Ausdrucke belegt.

*n zwischen der Constante b und dem Covolumen unterscheidet, man auch bei den Flüssigkeiten denselben Unterschied machen* **en. Man** darf daher das moleculare Covolumen auch dort t **ausser** acht lassen, wo, wie bei den kritischen sowie reinstimmenden Temperaturen, zwischen molecularem Comen und Atomräumen multiple Verhältnisse bestehen. e multiplen Verhältnisse zwischen den verschiedenen Raumsen[1]) sind allerdings in hohem Grade beachtenswert, und lienen bei allen Betrachtungen über Natur und Verwandtift der Materie die ernsteste Berücksichtigung.

### . Der kritische Zustand und das Verhältnis von Gas- und Flüssigkeitsdichte.

De Heen[2]), Battelli[3]) und Galitzine[4]) u. a. haben eine he interessanter Beobachtungen gemacht, welche mit der ichen Definition der kritischen Temperatur als Temperatur cher Gas- und Flüssigkeitsdichte nicht recht in Einklang bringen sind. So hat u. a. Galitzine durch Bestimmung Brechungsindex gezeigt, dass die Dichte des in einem hrchen eingeschlossenen Aetherdampfes nach völligem Verwinden des Meniscus in regelmässiger Weise und ganz erlichem Grade vom unteren zum oberen Ende des Rohres immt. Da die Wirkung der Schwere nicht ausreicht, diese und ähnliche Anomalien zu erklären, so schliesst litzine und ebenso de Heen, dass bei Temperaturen oberb der kritischen Temperatur ein Stoff — bei demselben ıcke und derselben Temperatur — verschiedene Dichten en könne, und dass der flüssige Zustand noch oberhalb kritischen Temperatur fortdauern könne.

Die betreffenden Forscher sind der Ansicht, dass diese hteanomalien auf den allmählichen Zerfall complexerer

1) Vgl. auch Schröder's Annahme p. 548; ferner C. M. Guldberg, schr. f. physik. Chem. 5. p. 378. 1890; J. Traube, Raum der Atome, p. 11.

2) de Heen, Les Légendes du point critique bei La Meuse, ich 1901; Bull. Akad. roy. Belg. (3) 24. p. 96 u. 282. 1892; Zeitschr. pr. Gase Nr. 7, 8 u. 9. 1898.

3) A. Battelli, Ann. Chim. et Phys. (6) 29. p. 400. 1893.

4) B. Galitzine, Rapport du Congrès International de Physique s 1. p. 668. 1900; auch Wied. Ann. 50. p. 520. 1893.

Flüssigkeitsmolecüle zu einfacheren Gasmolecülen zurückzuführen seien. Da diese Ansicht aber mit vielfachen neueren Forschungen in Widerspruch steht, so wollen wir versuchen, ob sich nicht eine andere Deutung für die sehr beachtenswerten Beobachtungen der genannten Forscher finden lässt.

In der folgenden Tabelle habe ich für mehrere Stoffe bei der Temperatur $t^0$ C. aus den von Young gegebenen Flüssigkeitsdichten nach van der Waals' Gleichung die Constante $b$ auf ein Gasmolecül bezogen berechnet.

| | Kohlenstofftetrachlorid | Zinntetrachlorid | Isopentan | Aethyläther | Methylalkohol |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | $b$ | $b$ | $b$ | $b$ | $b$ |
| 5° | 75,7 | 91,8 | 87,5 | 78,1 | — |
| 35 | 76,9 | 93,9 | 88,5 | — | 32,6 |
| 65 | 77,8 | 95,1 | 90,2 | 80,6 | 32,9 |
| 105 | 78,9 | 96,9 | 92,2 | 81,4 | 32,5 |
| 155 | 81,8 | — | 97,8 | 88,0 | 33,0 |
| 205 | 83,4 | 101,3 | — | — | 34,7 |
| 255 | 90,1 | 106,4 | — | — | — |
| 275 | 100,7 | 109,6 | — | — | — |

Charakteristisch für alle Stoffe ist die starke Zunahme von $b$ in der Nähe der kritischen Temperatur.

Ist nun bei der kritischen Temperatur Gas und Flüssigkeitsdichte gleich gross, so müssten wir auch annehmen, dass die Grösse $b$ beim Uebergange von Flüssigkeit in den Gaszustand sich nicht ändert.

Diese Annahme, welche durch den obigen Curvenverlauf schon einigermaassen in Frage gestellt wird, ist jedenfalls aus folgenden Gründen unzutreffend.

Heilborn[1]) berechnet für Wasserstoff aus den Abweichungen von den idealen Gasgesetzen

$$b_{\text{Gas}} = 0,0005244.$$

Wird der Refractionswert

$$\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} = 0,0000938$$

1) P. Heilborn, Phil. Mag. (5) **34.** p. 459. 1892; vgl. auch S. Young, Journ. Chem. Soc. **71.** p. 452. 1897 und Phil. Mag. **50.** p. 295. 1900. In meiner früheren Mitteilung Wied. Ann. **61.** p. 385. 1897 waren mir die bez. Bemerkungen von Heilborn und Young entgangen.

etzt, so wird

$$b \Big/ \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} = 5{,}69.$$

r Aethylengas bei 100° ist

$$b_{Gas} = 0{,}00254$$

ıd

$$\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} = 0{,}000467$$

ıd somit

$$b \Big/ \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} = 5{,}62.$$

er Mittelwert von 5,69 und 5,62 ist $5{,}655 = 4\sqrt{2}$. Diese That-
ıche steht im Einklang mit der Annahme von Clausius,
ınn, wie O. E. Meyer[1]) hervorhebt, ist nach Clausius
ıas nicht das 4 fache, sondern das $4\sqrt{2}$ fache des Kern-
ılumens.

Nach der Tabelle p. 552, Columne XI ist aber $b_k$ *für
m flüssigen Zustand* (von weniger stark associirten Stoffen
ıgesehen) *höchstens gleich dem 4 bis 4,2 fachen Kernvolumen.*

Hieraus folgt, *dass b für Gase im Verhältnis* $\sqrt{2}:1$ *grösser
t, als der Wert* $b_k$ *für den flüssigen Zustand.* Da es nun
ıum einem Zweifel unterliegen kann, dass die Aenderung
ım $b_{Gas}/b_{fl.}$ in der Nähe der kritischen Temperatur bez. der
iedetemperaturen stattfinden muss, so erhalten hiermit die
eobachtungen von de Heen, Battelli, Galitzine u. a. eine
egründung und Bestätigung. Nach Galitzine[2]) beträgt für
ether der Dichteunterschied bei 194,06°, d. h. eben oberhalb
ır kritischen Temperatur, gleich 35,5 Proc. der Gesamtdichte.
*iese Zahl fällt nahe zusammen mit dem von mir aus dem Factor*
$\bar{2} = 1{,}42$ *berechneten Dichteunterschiede von etwa 30 Proc. der
ıdichte.*

Auch die folgenden Thatsachen stehen mit obiger Auf-
ısung des kritischen Zustandes in Einklang.

Nach van der Waals' Theorie müsste bekanntlich der
ıotient aus der nach den idealen Gasgesetzen für die kritische
ımperatur berechneten Dichte, sowie der für diese Temperatur

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase 1. p. 229. 1877.

2) B. Galitzine, l. c. p. 679.

beobachteten Dichte allgemein $\frac{8}{3} = 2,67$ sein. Nach Young's Feststellungen ist derselbe aber nicht 2,67, sondern für alle (nicht associirten) Stoffe im Mittel gleich 3,765, wie Columne XII, Tabelle p. 552 zeigt. Es ist aber $2,67\sqrt{2} = 3,775$.

Von den beiden bekannten Gleichungen von van der Waals

$$b_{\text{Gas}} = \frac{v_k}{3} \quad \text{und} \quad b_{\text{Gas}} = \frac{T_k}{8 \,.\, 273\, p_k}$$

stimmt nur die letztere Gleichung mit den Beobachtungen überein, erstere dagegen nur dann[1]), wenn man $v_k/3$ mit $\sqrt{2}$ multiplicirt.

All diesen Schwierigkeiten entgeht man durch die Annahme, dass *b beim Uebergange von Flüssigkeiten zum Gaszustande eine Zunahme im Verhältnisse* $1:\sqrt{2}$ *erfährt.* Hierdurch finden die Beobachtungen von de Heen, Battelli, Galitzine u. a. eine Deutung. van der Waals' Theorie erleidet keine Einbusse in Bezug auf ihren Wert, *im Gegenteil,* scheint es doch, *dass die Verschiedenheit der Volumina* $b_{\text{Gas}}$ *und* $b_{\text{fl.}}$ *bei derselben Temperatur uns dazu führte, das dritte Volumen und den Verlauf der bekannten Isothermen in befriedigenderer Weise zu deuten wie bisher.*

### 5. Das Volumen der festen Stoffe.

Unter Hinweis auf meine früheren[2]) Veröffentlichungen begnüge ich mich damit, nochmals zu erwähnen, dass auch für den festen Zustand dieselben Volumenbegriffe in Betracht kommen, wie für den flüssigen und gasförmigen Zustand. Es gilt auch hier die Gleichung $V_m = \Sigma V_a + \Phi$. Die Aenderung, welche $\Sigma V_a = b$ beim Uebergang vom flüssigen zum festen Zustande erfährt, ist jedenfalls unbedeutend, dagegen ist das moleculare Covolumen der festen Stoffe, insbesondere der organischen Stoffe, meist um die Hälfte kleiner als bei den Flüssigkeiten, sofern man keine Association annehmen würde. Indessen spricht für eine Association meist zu Doppelmolecülen das allen anderen Stoffen völlig entsprechende Verhalten von Stoffen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, wie Trauben-

---

1) J. Traube, Wied. Ann. 61. p. 383. 1897.
2) J. Traube, Raum der Atome, l. c. p. 34 u. 42.

etc., welche im festen Zustande jedenfalls bimolecular sowie ferner der Umstand, dass die Volumenverringerung Erstarren im umgekehrten Verhältnisse steht zu dem ciationsgrade der Flüssigkeit bei der Temperatur der Erung.

#### 6. Das Volumen beim absoluten Nullpunkte.

Experimentelle volumetrische Untersuchungen bei der Temur der flüssigen Luft sind leider zur Zeit in so geringem se vorhanden, dass wir zur Ableitung des Volumens beim utem Nullpunkte fast ausschliesslich auf Extrapolationen den Volumenwerten bei wesentlich höheren Temperaturen wiesen sind. Insbesondere Guldberg[1]) und später helot[2]) haben auf verschiedenen Wegen, beispielsweise unter ertung des schon erwähnten Gesetzes der geraden Mittei- von Cailletet und Mathias, derartige Berechnungen eführt. Die Uebereinstimmung ist in den meisten Fällen nt, dass man den betreffenden Werten ein erhebliches rauen entgegenbringen darf. In Columne IV der Tabelle 52 finden sich die Werte Guldberg's und Berthelot's in Columne V die daraus berechneten Mittelwerte $v_0$.

Nach van der Waals, Gleichung müsste beim absoluten punkte das moleculare Covolumen $v_0 - b_0 = 0$ sein, mithin $b_0$. Es scheint indessen, dass diese Gleichung nicht zu- . Wenn man auf dem von Kopp und mir eingeschlagenen e aus Guldberg's Zahlen das Volumen von $CH_2$, C, $H_2$, c. beim absoluten Nullpunkt berechnet, so zeigen diese menwerte, wie schon ein Vergleich von Isomeren ergiebt, gere Schwankungen, als bei höheren Temperaturen. Das men einer $CH_2$-Gruppe liegt beispielsweise in den verdensten Reihen zwischen 13,5 und 14,5. Der Mittelwert 4,0. Rechnet man mit den so berechneten Werten $V_a$, ird in der Gleichung $v_0 = \Sigma V_a + \Phi_0 = b_0 + \Phi_0$ $\Phi_0$ nicht h 0, sondern die Berechnung ergiebt für $\Phi_0$ einen Wert 5—7 ccm. Wir setzen daher besser $v_0$ nicht gleich $b_0$, gleich van der Waals Theorie diese Forderung stellt,

1) C. M. Guldberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 32. p. 116. 1900.
2) D. Berthelot, Compt. rend. 130. p. 713. 1900; Ref. Zeitschr. f. k. Chem. 35. p. 104. 1900.

und zwischen den Werten $b_{273}$, Tabelle p. 552, Columne VII und den Werten $v_0$, Columne V, ein nahezu proportionales Verhältnis besteht.

Da der absolute Nullpunkt eine übereinstimmende Temperatur ist, so muss, worauf zuerst Guldberg[1]) hingewiesen hat, zwischen kritischem Volumen und dem Volumen beim absoluten Nullpunkte ein constantes Verhältnis bestehen. In Tabelle p. 552, Columne XIII sind die Werte $v_k / v_0$ zusammengestellt. Die Constanz ist in der That in hinlänglichem Maasse vorhanden.

Bemerkenswert ist ein Vergleich dieser Quotienten mit dem Quotienten $V_k / v_k$ in Columne XII. Der Mittelwert ist für $V_k / v_k = 3{,}90$, für $v_k / v_0 = 3{,}88$.

Das Volumen bei 0° verhält sich somit zu dem Flüssigkeitsvolumen bei der kritischen Temperatur, wie das kritische Flüssigkeitsvolumen zu dem Volumen, welches bei der kritischen Temperatur ein ideales Gas einnehmen würde. Vielleicht handelt es sich hier nur um eine rein zufällige Zahlenbeziehung. Jedenfalls sind aber die mannigfaltigen multiplen Volumenbeziehungen in höchstem Grade beachtenswert.

Berlin, Techn. Hochschule, März 1901.

---

1) C. M. Guldberg, Zeitschr. f. physik. Chem. **32.** p. 124. 1900; vgl. auch van't Hoff, Vorlesungen über theor. u. physik. Chem. 3. Heft, p. 20. 1900. Ich verweise auf das sehr interessante Capitel über das Volumen l. c. Nur in einem wesentlichen Punkte kann ich mich der Meinung des Hrn. van't Hoff nicht anschliessen. Ich meine, dass das Volumen der Flüssigkeiten und insbesondere das Covolumen in sehr erheblichem Grade von der Association beeinflusst wird. Die Tabelle p. 33 wird ein ganz anderes Bild zeigen, wenn die Contraction auf moleculare Mengen bezogen wird.

(Eingegangen 20. März 1901.)

## 5. *Ueber die Verwendung des Calorimeters zu Messungen mit schnellen elektrischen Schwingungen;* *von Fritz Harms.*

(Auszug aus der Göttinger Dissertation des Verfassers.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Nernst machte ich eine Reihe von Versuchen mit der von Nernst[1]) beschriebenen Brückenanordnung für schnelle elektrische Schwingungen.[2]) Hierbei fand ich, als ich mit Wellen von etwa 10 m Länge arbeitete, dass bei der Untersuchung von Alkohol das Minimum sehr schlecht wurde, viel schlechter als bei 100 mal besser leitenden Substanzen. Ich konnte mir diese Erscheinung nur durch anomale Absorption im Alkohol erklären; da diese aber nach den Drude'schen Messungen[3]) erst bei viel kürzeren Wellen zu erwarten war, so versuchte ich auf einem anderen Wege diese anomale Absorption nachzuweisen; ihrer Kleinheit wegen wäre sie nach der Drude'schen Methode nicht wohl zu bestimmen gewesen, abgesehen von der Unhandlichkeit der dazu nötigen Apparate.

Ich benutzte zur Messung die bei der Absorption erzeugte Wärmemenge. Die Differenz zwischen der beobachteten Wärmemenge und der aus dem Ohm'schen Widerstande berechneten würde die Absorptionswärme der anomalen Absorption sein; will man dem Ohm'schen Gesetz seine Gültigkeit auch für das Gebiet der anomalen Absorption bewahren, so muss man den Widerstand als variabel mit der Schwingungszahl annehmen. Dadurch würde die Messung der anomalen

1) W. Nernst, Wied. Ann. **60.** p. 600. 1897.

2) Leider haben meine Versuche, die besonders darauf gerichtet waren, die Dielektricitätsconstante besser leitender Substanzen zu messen, bisher zu keinem Resultat geführt. Meine Erfahrungen dabei gedenke ich demnächst in anderem Zusammenhang zu veröffentlichen.

3) P. Drude, Wied. Ann. **55.** p. 633. 1895; **58.** p. 1. 1896; **59.** p. 17. 1896; **60.** p. 1. 1897; **60.** p. 500. 1897; **61.** p. 466. 1897; **64.** p. 131 1898; **65.** p. 481. 1898; **65.** p. 499. 1898.

Absorption auf Widerstandsmessungen zurückgeführt. Für Gleichstrom bez. langsamen Wechselstrom stehen hierfür sehr exacte Methoden zur Verfügung, sodass man wohl nie zu der verhältnismässig unbequemen Ermittelung der Joule'schen Wärme greifen wird, bei schnellen Schwingungen ist diese Methode die einzige, die sich einigermaassen einwandsfrei ausführen lässt.

Zwischen den Elektroden eines mit einer Flüssigkeit gefüllten Gefässes sei der Widerstand $w$ und die Capacität $c$; an den Elektroden wirke eine elektromotorische Kraft

$$E = R \sin \Omega t;$$

dann wird durch den Widerstand $w$ zur Zeit $t$ ein Strom $i_1 = (R/w) \sin \Omega t$ hindurchfliessen, gleichzeitig wird der Condensator $c$ aufgeladen; zu $i_1$ kommt also noch ein Ladungsstrom $i_2$ hinzu; ist $de$ die dem Condensator zugeführte Elektricitätsmenge, so ist:

$$de = c.dE = i_2 dt \quad \text{oder} \quad i_2 = c \cdot \frac{dE}{dt},$$

damit wird:

$$J = i_1 + i_2 = \frac{R}{w} \sin \Omega t + c \Omega R \cos \Omega t.$$

Die durch diesen Strom entwickelte Wärmemenge ist:

$$\mathfrak{W} = \int_0^T E J dt = \frac{R^2}{w} \int_0^T \sin^2 \Omega t \, dt + R^2 \Omega c \int_0^T \sin \Omega t \cos \Omega t dt.$$

Nun ist aber, wenn $T$ am Ende einer ganzen Schwingung liegt

$$\int_0^T \sin \Omega t \cos \Omega t dt = 0,$$

sodass für die Wärmeentwickelung nur die sin-Componente der Stromstärke in Betracht kommt (Wattcomponente).

Will man mit Gleichstrom durch die Wärmeentwickelung Widerstände vergleichen, so braucht man nur die Leiter hintereinander in denselben Stromkreis zu schalten; dann verhalten sich die Widerstände wie die entwickelten Wärmemengen:

$$\mathfrak{W}_1 : \mathfrak{W}_2 = J^2 w_1 : J^2 w_2 = w_1 : w_2.$$

Bei schnellen Schwingungen lässt sich diese Formel nicht ohne weiteres anwenden; die Wärmemenge rührt ja nur von

der Wattcomponente des Stromes her, diese wird aber im allgemeinen nicht der Gesamtstromstärke proportional sein, das Verhältnis $\frac{\text{Wattcomponente}}{\text{Gesamtstrom}}$ hängt ab von Leitfähigkeit, Dielektricitätsconstante und Schwingungszahl, erfordert also zur Berechnung die Kenntnis dieser drei Grössen.

Ich habe deshalb vorgezogen, die beiden zu vergleichenden Leiter nebeneinander zu schalten; sind $c_1\, c_2$ ihre Capacitäten, $w_1\, w_2$ ihre Widerstände, so erhalten wir:

$$i_1 = \frac{R}{w_1} \sin \Omega t + c_1 R \Omega \cos \Omega t,$$

$$i_2 = \frac{R}{w_2} \sin \Omega t + c_2 R \Omega \cos \Omega t.$$

Die Wärmeentwickelung in der Zeit $dt$ wird:

$$\mathfrak{w}_1 = i_1 R \sin \Omega t\, d t = \frac{R^2}{w_1} \sin^2 \Omega t\, d t + c_1\, \Omega R^2 \sin \Omega t \cos \Omega t\, d t,$$

$$\mathfrak{w}_2 = i_2 R \sin \Omega t\, d t = \frac{R^2}{w_2} \sin^2 \Omega t\, d t + c_2\, \Omega R^2 \sin \Omega t \cos \Omega t\, d t.$$

Bei der Integration über eine Anzahl von ganzen Schwingungen verschwindet das Integral über die mit $\sin \Omega t \cos \Omega t$ multiplicirten Glieder, und das Verhältnis der entwickelten Wärmemengen wird:

$$\mathfrak{W}_1 : \mathfrak{W}_2 = w_2 : w_1.$$

Capacitäten und Schwingungszahlen fallen heraus. Bei Parallelschaltung muss also das Verhältnis der Temperaturerhöhung für Ströme der verschiedensten Wechselzahl constant sein, wenn sich die Substanzen normal verhalten. Es zeigt sich nun, dass dies z. B. bei den Alkoholen nicht der Fall ist; die in ihnen entwickelte Wärmemenge nimmt mit der Schwingungszahl zu. Diese Zunahme ist der Betrag der von der Substanz durch anomale Absorption aufgenommenen elektrischen Energie.

### Princip der Methode.

Schaltet man einem mit anomaler Absorption behafteten Leiter einen absorptionsfreien parallel, so ist das Verhältnis der Wärmemengen, die in ihnen bei der Schwingungszahl $\Omega$ entwickelt werden

$$\frac{\mathfrak{W}}{\mathfrak{W}'} < \frac{1/w}{1/w'},$$

wenn sich die nicht gestrichenen Buchstaben auf die absorptionsfreie Substanz beziehen; die Erscheinung lässt sich so auffassen, als ob zu der Leitfähigkeit $1/w'$ noch eine „anomale" Leitfähigkeit $\mathfrak{A}$ hinzukäme, die so bestimmt ist, dass

$$\frac{\mathfrak{W}}{\mathfrak{W}'} = \frac{1/w}{1/w' + \mathfrak{A}}$$

ist; dann wird

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{w}\frac{\mathfrak{W}'}{\mathfrak{W}} - \frac{1}{w'}$$

und, wenn wir mit $\gamma$ die Widerstandscapacität des Gefässes bezeichnen,

$$A = \mathfrak{A}\gamma = \frac{\mathfrak{W}'}{\mathfrak{W}}\frac{1}{w}\gamma - \frac{1}{w'}\gamma \tag{1}$$

die specifische Leitfähigkeit der anomalen Absorption.

Zur Berechnung von $\mathfrak{W}:\mathfrak{W}'$ aus den Temperaturerhöhungen muss man die specifischen Wärmen und die Wärmecapacität der Gefässe kennen. Man umgeht diese etwas unbequeme Bestimmung leicht dadurch, dass man eine Aichungsmessung mit ganz langsamen Schwingungen macht; da erhält man die Temperaturerhöhungen in derselben Abhängigkeit von den Substanzen und Gefässen, nur fehlt die anomale Absorption. Ist also für langsame Schwingungen

$$\frac{\mathfrak{W}_0}{\mathfrak{W}_0'} = \frac{1/w}{1/w'}, \tag{2}$$

so erhält man durch Verbindung mit (1)

$$A = \frac{\gamma}{w'}\left(\frac{\mathfrak{W}_0}{\mathfrak{W}_0'}\frac{\mathfrak{W}'}{\mathfrak{W}} - 1\right), \tag{3}$$

wo man $(\mathfrak{W}/\mathfrak{W}').(\mathfrak{W}_0'/\mathfrak{W}_0)$ ersetzen kann durch das Doppelverhältnis der Temperaturerhöhungen $(t/t'):(t_0/t_0')$.

Einige Vorversuche stellte ich in folgender Weise an: In einem cylindrischen Glasrohr waren zwei coaxiale Cylinder aus Ni-Blech als Elektroden angebracht. Innerhalb des inneren Cylinders befand sich das Gefäss eines Beckmann'schen Thermometers; ein kleiner zwischen den Ni-Elektroden beweglicher Glasrührer glich die Temperaturunterschiede aus. Zwei solche Gefässe wurden, parallel geschaltet, in den Schliessungskreis eines in bekannter Weise aus einer Capacität

iner Selbstinductionsspule mit Einschaltung einer Funken-
ke gebildeten schwingenden Systems gesetzt, das von einem
ctorium gespeist wurde. Ein Gefäss enthielt Wasser,
Amylalkohol. Durch Variation der Capacität wurde die
ingungszahl geändert. In der folgenden Tabelle ist das
ltat des Versuches angegeben. Es bedeutet $d$ den Ab-
l der Condensatorplatten des Condensators $C$, $t_1$ die Tem-
turerhöhung des Wassers, $t_2$ die des Amylalkohols. $\lambda : \lambda'$
ie scheinbare Leitfähigkeit des Amylalkohols, wie sie sich
den Temperaturerhöhungen nach der Formel:

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{t_{1\infty}}{t_{2\infty}} \cdot \frac{t_2}{t_1}$$

chnet, bezogen auf die Leitfähigkeit für unendlich lange
en. Dabei wurden die von der Entladung einer sehr
sen Leydener Flasche herrührenden Wellen, deren Wellen-
e ich auf einige 100 m schätzte, als unendlich lang gegen
nit dem kleinen Condensator erzeugten angenommen; deren
lenlänge war nach roher Schätzung je nach dem Platten-
and variabel von etwa 20 m bis etwa 5 m.

Tabelle 1.

| Grosse Leyd. Flasche | $t_{1\infty} = 390$ | $t_{2\infty} = 23{,}7$ | $\lambda/\lambda'$ (1) |
|---|---|---|---|
| $d$ (mm) | $t_1$ | $t_2$ | $\lambda/\lambda'$ |
| 1 | 40,5 | 9,90 | 4,0 |
| 2 | 27,8 | 6,06 | 3,6 ? |
| 4 | 13,9 | 4,25 | 5,0 |
| 6 | 8,09 | 5,01 | 10,0 |
| 8 | 4,71 | 7,33 | 26 |
| 10 | 3,75 | 10,1 | 42 |
| 12 | 3,07 | 12,9 | 69 |
| 14 | 2,09 | 16,0 | 126 ? |
| 16 | 3,44 | 19,9 | 95 |
| 18 | 2,75 | 20,6 | 123 |
| 20 | 2,26 | 20,0 | 146 |
| 22 | 2,32 | 23,7 | 168 |

Abgesehen von den mit ? versehenen Werten zeigt sich
Anwachsen von $\lambda : \lambda'$ bei abnehmender Wellenlänge.

Um die häufig geringen Wärmemengen noch gut
zu können, musste ich ein Calorimeter benutzen, das
ringen Substanzmengen zu operiren gestattete und das
unnötig machte. Ich erreichte dies durch einen Appa
folgender Form:

In einem kugelförmigen Gefässe von etwa 5 cm
messer waren zwei Platindrähte eingeschmolzen, die im
des Gefässes je eine kreisförmige Plati
von etwa 15 mm Durchmesser trugen. I
stand betrug 5—10 mm. An die Kug
oben eine Capillare angeschmolzen, unt
ein weiteres Glasrohr angesetzt, das
Hahn und einen kleinen Kugeltrichte
(vgl. Figur 1). Die Gefässe fassten
50 ccm.

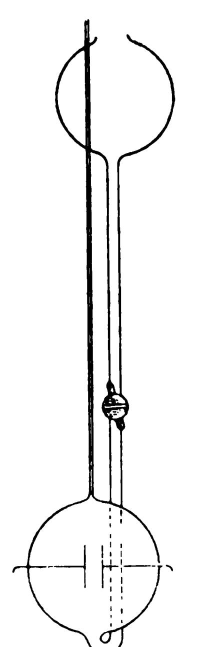


Fig. 1.

Der Kugeltrichter mit Hahn erlei
das Füllen des Gefässes und ermöglic
allen Dingen eine Regulirung des Stan
Flüssigkeit in der Capillaren. Die a
Kugelgefäss hervorragenden Enden der
drähte waren umgebogen und diente
Einhängen der Gefässe in Quecksilbe
eine Korkschneide unterstützte noch das
gefäss. Beim Versuch hingen die beid
fässe nebeneinander in einem doppelwa
Kasten, durch dessen Wände die Zule
drähte in Glasröhren geführt waren.
Raum zwischen den beiden Wänden v
besseren Wärmeisolation mit Watte aus
Aus dem Kasten ragten nur die Capillaren und die T
röhren bis zum Hahn heraus; die Stellung des Flüss
meniscus liess sich also ändern ohne dass der Kasten g
zu werden brauchte, was mit Rücksicht auf die lang
die zur Herstellung des Temperaturgleichgewichtes nöt
ein grosser Vorteil war.

Für das Doppelverhältnis der Wärmemengen in Gleic
kann man offenbar das Doppelverhältnis der Temp
erhöhungen oder das der Steighöhen der Flüssigkeiten
Capillaren setzen. Ist $\mathfrak{S}_0$ das Verhältnis der Stei

bei langsamen Schwingungen, $\mathfrak{S}$ bei schnellen Schwingungen, so ist

$$(4) \qquad \frac{\mathfrak{W}}{\mathfrak{W}'} \cdot \frac{\mathfrak{W}_0'}{\mathfrak{W}_0} = \frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{S}_0}.$$

Dann ergiebt sich aus Gleichung (3)

$$(5) \qquad A = \frac{\mathfrak{S}_0 - \mathfrak{S}}{\mathfrak{S}\, w'} \cdot \gamma.$$

Nach dieser Formel wurden sämtliche Berechnungen ausgeführt. Die Formel setzt voraus, dass die Vergleichssubstanz frei ist von anomaler Absorption. Ich habe stets Wasser benutzt, dem zur Erhöhung der Leitfähigkeit eine Spur KCl zugesetzt war; die anomale Absorption des Wassers ist nach Drude[1]) selbst bei Wellen von 75 cm Länge sehr gering; man darf deshalb wohl die anomale Absorption des Wassers gegenüber der normalen vernachlässigen. Ich fand denn auch für KCl-Lösungen verschiedener Leitfähigkeit (die Leitfähigkeiten verhielten sich etwa wie 1 : 10), dass das Verhältnis der Steighöhen bei langsamen und schnellen Schwingungen innerhalb der Versuchsfehler constant war. Bei langsamen Schwingungen erhielt ich als Mittel aus drei Versuchen das Verhältnis 1,56, bei schnellen Schwingungen 1,63.

Zum Vergleich führe ich einen analogen Versuch mit Amylalkohol an. In beiden Gefässen war Amylalkohol, dem im Gefäss I befindlichen wurde durch Auflösung von KCl eine grössere Leitfähigkeit verliehen. $w\, w'$ sind die Widerstände der Gefässe I und II, $\mathfrak{S}$ ist das Verhältnis der Steighöhen bei einem Abstande der Condensatorplatten von $d$ mm (vgl. die Versuchsanordnung auf p. 573). $\mathfrak{S}'$ ist das Verhältnis der Steighöhen, wie es sich aus den Widerständen berechnen würde unter Zugrundelegung des für $w = 255000$ Ohm, $w' = 1560000$ Ohm erhaltenen Wertes 10,1. $l$ ist die (nur annähernd geschätzte) Wellenlänge.

1) P. Drude, Wied. Ann. 58. p. 2. 1896; W. D. Coolidge, Wied. Ann. 69. p. 161. 1899 findet bei 147 cm Wellenlänge den Absorptionsindex des Wassers $\varkappa = 0,0082$, also einen sehr kleinen Wert.

Tabelle 2.

| $w$ (Ohm) | $w'$ (Ohm) | $d$ | $l$ | $\mathfrak{S}$ | $\mathfrak{S}'$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1600000 | 1560000 | 20 | ca. $4^1/_2$ m | 1,61 | — |
| | | 2 | ca. 10 m | 1,45 | — |
| | | 0 | sehr gross | 1,43 | 1,54 |
| 500000 | 1560000 | 20 | ca. $4^1/_2$ m | 1,71 | — |
| | | 2 | ca. 10 m | 2,70 | — |
| | | 0 | sehr gross | 4,80 | 5,15 |
| 255000 | 1560000 | 20 | ca. $4^1/_2$ m | 1,93 | — |
| | | 2 | ca. 10 m | 2,90 | — |
| | | 0 | sehr gross | 10,1 | [10,1] |

Wie man sieht, ändert sich das Verhältnis $\mathfrak{S}$ bei schnellen Schwingungen wenig mit den Widerständen, bei $4^1/_2$ m Wellenlänge überwiegt die anomale Absorption bei weitem die normale ($d = 20$; $\mathfrak{S} = 1,61, 1,71, 1,93$), während bei langsamen Schwingungen ($d = 0$) das Verhältnis der Steighöhen der Leitfähigkeit entsprechend ansteigt [1,43 (1,54); 4,80 (5,15); 10,1 (10,1)]. Die in Klammern beigefügten Zahlen sind die aus den Widerständen berechneten; dass diese mit den beobachteten nicht noch besser übereinstimmen, liegt nur daran, dass die Widerstände nicht sehr genau bestimmt wurden, da es sich nur um einen qualitativen Versuch handelte.

### Versuchsanordnung:

Ein Stromkreis enthielt einen Condensator von variabler Capacität $C$, die Funkenstrecke $F$ und die beiden parallel geschalteten Gefässe I und II.[1]) Zu der Funkenstrecke führten

1) Anfangs bediente ich mich folgender Einrichtung: Ein aus Draht gebogenes Rechteck $GHED$ enthielt einen Condensator $C$ und eine Funkenstrecke $F$ (Fig. 3). Von zwei Punkten $AB$ des Rechtecks führte eine Leitung zu den parallel geschalteten Gefässen I und II; ich hoffte so ein Eindringen von langsameren Schwingungen in die Gefässe zu vermeiden. Es zeigte sich aber, dass bei dieser Anordnung die Werte von $A$ abhängig erschienen von dem Vergleichswiderstand; wie ich in der Dissertation gezeigt habe, beruht dies darauf, dass zwei verschiedene Wellenlängen bei dieser Anordnung entstehen. Die Messungen mit dieser Anordnung sind nur qualitativ verwertbar, insofern sie anzeigen, dass anomale Ab-

Drähte von den Polen eines grossen Inductoriums. (Vgl. Fig. 2.) Als Unterbrecher benutzte ich einen Turbinenquecksilberunterbrecher der Allgemeinen Elektricitäts-Actien-Gesellschaft, Berlin; ich konnte so das Inductorium direct an die 70 Volt-Leitung des Institutes anschliessen; die Primärstromstärke konnte durch Vorschaltwiderstände zwischen ca. 25 Amp. und Bruchteilen eines Ampères variirt werden.

Die Funkenstrecke war mikrometrisch verstellbar, und war in eine isolirende Flüssigkeit eingetaucht. Dadurch wird

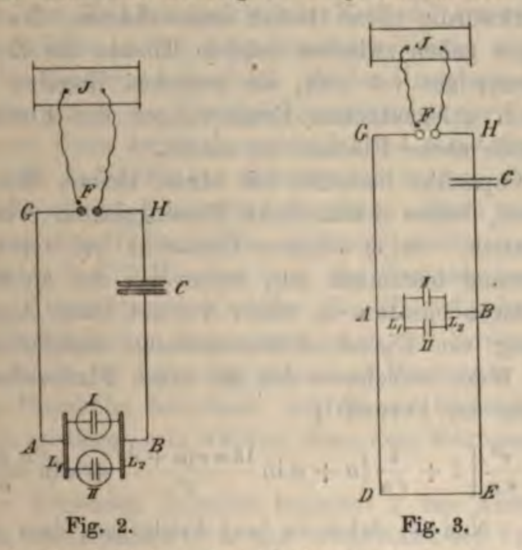



Fig. 2. Fig. 3.

bekanntlich die Activität der Funken verbessert. Ich wählte statt des sonst üblichen Alkohols oder Petroleums Aethyläther, weil dieser sich weit weniger zersetzt als jene Substanzen und seiner leichten Beweglichkeit wegen regelmässiger Endladungen bewirkt. Achtet man darauf, dass die Aetherschicht stets genügend hoch bleibt, so ist eine Entzündung ausgeschlossen. Es giebt ein Optimum der Funkenlänge, bei dem die in den Gefässen entwickelte Wärmemenge cet. par. ein Maximum wird; man erkennt dieses Optimum ungefähr

sorption vorhanden ist, ohne dass ihre Grösse bestimmt werden kann. Ich fand anomale Absorption ausser bei den Alkoholen auch bei Nitrozol, Pyridin, Phenollösungen; Benzol und Chloroform liessen keine orption erkennen.

daran, dass die Farbe der Funken aus einem fahlen Rot plötzlich in ein glänzendes Grün umspringt, wenn man von geringen Funkenlängen zu grösseren übergeht. Es scheint dies die Minimallänge der Funken zu sein, bei der sie noch activ sind; auch an dem Ton der Entladungen hört man bald die günstigste Stellung heraus. Die Länge der Funkenstrecke betrug bei meinen Versuchen etwa 1 mm. Während des Gebrauches nutzten sich die abgerundeten Spitzen der Funkenstrecke stark ab, es wurden Flächen angefressen, die sich durch merkwürdig ebene Gestalt auszeichneten. Nach meinen Erfahrungen gehen zwischen solchen Ebenen die Entladungen viel regelmässiger vor sich, als zwischen Kugeln; ich habe deshalb bei gelegentlichen Erneuerungen der Funkenstrecke später gleich ebene Flächen verwendet.

Als Capacität benutzte ich einen kleinen Kreisplattencondensator, dessen 4 mm dicke Messingplatten 8 cm Durchmesser hatten. Seine relative Capacität bei verschiedenem Plattenabstand bestimmte ich, indem ich ihn an Stelle des Flüssigkeitscondensators in einen Nernst'schen Apparat zur Bestimmung von Dielectricitätsconstanten einschaltete. Den absoluten Wert berechnete ich für einen Plattenabstand von 0,5 mm aus der Formel:[1])

$$C = \frac{r^2}{4a}\left[1 + \frac{1}{r\pi}\left(a + a\ln\frac{16\pi r(a+d)}{a^2} + d\ln\frac{a+d}{d}\right)\right]$$

zu 84 cm. Nun ist dabei zu berücksichtigen, dass der absolute Wert wahrscheinlich zu klein ist, weil die Capacität der Zuleitungsdrähte nicht berücksichtigt ist; dies dürfte ein Grund dafür sein, dass die weiter unten (p. 589 ff.) berechneten Werte mit den beobachteten nicht genügend übereinstimmen. Auf die relative Capacität bei verschiedenem Plattenabstand, wie sie mit dem Nernst'schen Apparate bestimmt wurde, hat diese Fehlerquelle weniger Einfluss. Nimmt man die Capacität bei 0,5 mm Plattenabstand zu 84 cm an, so ergeben sich für den Abstand $d$ die Capacitäten $C$.

| $d$ | 22 | 20 | 15 | 10 | 6 | 4 | 2 | 1 | [0,5] mm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C$ | 2,72 | 2,80 | 3,35 | 4,67 | 7,25 | 10,3 | 19,4 | 38 | [84] cm. |

1) F. Kohlrausch, Prakt. Phys. p. 357. 1892.

Der Schliessungskreis war ein Rechteck von den Dimen-
onen 22 × 50 cm; er bestand aus 1 mm starkem Kupferdraht;
in Selbstinductionscoefficient berechnete sich nach der Formel [1])

$$p = 2\,l' \left[\ln \frac{d}{R} + 0{,}25\right]$$

u 1900 cm.

Im Gefäss I befand sich bei allen Versuchen eine sehr
erdünnte KCl-Lösung; in das Gefäss II wurde die zu unter-
uchende Flüssigkeit eingefüllt, nach einiger Zeit der Wider-
tand nach der Kohlrausch'schen Methode gemessen und
ie beiden Gefässe in den doppelwandigen Kasten eingehängt.
Iachdem der Temperaturausgleich mit der Umgebung constant
eworden war, wurde der Flüssigkeitsmeniscus in der Capillaren
n das untere Ende der Scala gebracht und meist fünf Minu-
en lang, jede halbe Minute abwechselnd in dem einen oder
nderen Gefässe seine Einstellung abgelesen. Dann wurde zwei
Iinuten lang das Inductorium in Gang gesetzt, und zum
chluss wieder 5—10 Minuten lang der Temperaturausgleich
eobachtet. Darauf wurden wieder die Widerstände mit In-
luctorium und Telephon gemessen. [2]) Aus den Beobachtungen
rurde mit Hülfe der bei calorimetrischen Messungen üblichen
Regeln die Steighöhe berechnet, um die die Flüssigkeiten in
iner Minute gestiegen sein würden, wenn kein Wärmeaustausch
tattgefunden hätte.

In den folgenden Tabellen bedeutet $d$ den Abstand der
Platten des Condensators $C$, $w$ den Widerstand der Vergleichs-
ubstanz im Gefäss I, $w'$ den des mit der betreffenden
nomal absorbirenden Substanz gefüllten Gefässes II, $\mathfrak{S}$ ist
as Verhältnis der Steighöhen, $\Omega$ die Schwingungszahl, $L$ die
ntsprechende Wellenlänge, $A$ ist die „specifische Leitfähigkeit
er anomalen Absorption".

Die Temperatur lag bei allen Versuchen zwischen 17 und
1° C. Die Leitfähigkeit in dem Vergleichsgefäss wurde meist
o gewählt, dass der Wert von $\mathfrak{S}$ teils über, teils unter 1 lag.

---

1) P. Drude, Phys. d. Aethers p. 360 (26).

2) Bei der Messung der häufig sehr grossen Widerstände bediente
h mich mit Vorteil eines im hiesigen Institut angefertigten, nach Cha-
eron gewickelten Constantanwiderstandes von 100000 Ohm. Das Tele-
honminimum war bei Benutzung dieses Widerstandes immer gut.

## Tabelle 3.

Methylalkohol.

| $d$ (mm) | $\Omega \times 10^{-8}$ | $L$ (cm) | $w$ (Ohm) | $w'$ (Ohm) | $\mathfrak{S}$ | $A \times 10^{14}$ | $\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{31}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 4,1 | 460 | 2058 | 7260 | 0,185 | 2,2 | 1,3 |
| 10 | 3,3 | 570 | — | — | 0,264 | 0,85 | 0,8 |
| 2 | 1,65 | 1150 | — | — | 0,313 | 0,30 | 1,1 |
| 0[1] | 0 | ∞ | — | — | 0,351 | — | — |

## Tabelle 4.

Aethylalkohol.

| $d$ (mm) | $\Omega \times 10^{-8}$ | $L$ (cm) | $w$ (Ohm) | $w'$ (Ohm) | $\mathfrak{S}$ | $A \times 10^{14}$ | $\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{31}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 4,1 | 460 | 2180 | 187000 | 0,16 | 4,9 | 2,9 |
| 10 | 3,3 | 570 | — | — | 0,30 | 2,6 | 2,4 |
| 2 | 1,65 | 1150 | — | — | 1,07 | 0,65 | 2,4 |
| 0[1] | 0 | ∞ | — | — | 8,36 | — | — |

## Tabelle 5.

Propylalkohol.

| $d$ (mm) | $\Omega \times 10^{-8}$ | $L$ (cm) | $w$ (Ohm) | $w'$ (Ohm) | $\mathfrak{S}$ | $A \times 10^{14}$ | $\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{31}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 4,1 | 460 | 9630 | 219 000 | 0,039 | 4,9 | 2,9 |
| 10 | 3,3 | 570 | — | — | 0,055 | 3,4 | 3,3 |
| 2 | 1,74 | 1100 | — | — | 0,190 | 0,94 | 3,1 |
| 0 | 0 | ∞ | — | — | 2,28 | — | — |
| 20 | 4,1 | 460 | — | — | 0,041 | 4,6 | 2,7 |
| 10 | 3,3 | 570 | — | — | 0,061 | 3,1 | 3,0 |
| 2 | 1,74 | 1100 | — | — | 0,213 | 0,83 | 2,8 |
| 0 | 0 | ∞ | — | — | 2,40 | — | — |

1) In der Reihe $d = 0$ sind die Beobachtungen angegeben worden, die gemacht wurden, wenn die Platten des Condensators $C$ zur Berührung gebracht wurden, sodass die Schwingungen der Secundärspule des Inductoriums direct durch die Gefässe hindurchgingen; deren Wellenlänge ist sehr gross gegen die übrigen, daher ist $L = \infty$ gesetzt.

der Tabelle 5 sind zwei Versuchsreihen angegeben,
. Bild der Genauigkeit der Messungen zu geben; dass
rhältnis der Steighöhen nur auf etwa 10 Proc. genau
nt werden kann, liegt wohl an der Schwierigkeit calori-
her Messungen mit geringen Substanzmengen.

Tabelle 6.

Isobutylalkohol.

| $\Omega \times 10^{-8}$ | $L$ (cm) | $w$ (Ohm) | $w'$ (Ohm) | $\mathfrak{S}$ | $A \times 10^{14}$ | $\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{31}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4,1 | 460 | 9210 | 522 000 | 0,058 | 3,8 | 2,3 |
| 3,3 | 570 | — | — | 0,079 | 2,8 | 2,6 |
| 1,74 | 1100 | — | — | 0,238 | 0,9 | 2,9 |
| 0 | ∞ | — | — | 7,17 | — | — |

Tabelle 7.

Amylalkohol.

| $\Omega \times 10^{-8}$ | $L$ (cm) | $w$ (Ohm) | $w'$ (Ohm) | $\mathfrak{S}$ | $A \times 10^{14}$ | $\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{31}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4,1 | 460 | 2000 | 751 000 | 0,24 | 3,5 | 2,1 |
| 3,3 | 570 | — | — | 0,38 | 2,3 | 2,1 |
| 1,74 | 1100 | — | — | 1,52 | 0,60 | 2,0 |
| 0 | ∞ | — | — | 37,0 [1]) | — | — |
| 4,1 | 460 | 2030 | 461 000 | 0,31 | 3,3 | 2,0 |
| 3,3 | 570 | — | — | 0,35 | 2,9 | 2,6 |
| 1,74 | 1100 | — | — | 1,20 | 0,82 | 2,7 |
| 0 | ∞ | — | — | 29,5 [1]) | — | — |
| 4,1 | 460 | 9260 | 451 000 | 0,072 | 3,1 | 1,8 |
| 3,3 | 570 | — | — | 0,091 | 2,4 | 2,2 |
| 1,74 | 1100 | — | — | 0,31 | 0,75 | 2,5 |
| 0 | ∞ | — | — | 6,18 | — | — |
| 4,1 | 460 | 9130 | 436 000 | 0,073 | 3,1 | 1,8 |
| 3,3 | 570 | — | — | 0,107 | 2,2 | 2,0 |
| 1,74 | 1100 | — | — | 0,293 | 0,75 | 2,5 |
| 0 | ∞ | — | — | 6,25 | — | — |

Die Werte 37,0 und 29,5 für $\mathfrak{S}$ wurden aus den specifischen
n und Ausdehnungscoefficienten von Aethyl- und Amylalkohol,
opyl- und Amylalkohol berechnet mit Hülfe der auf p. 576

Bei Amylalkohol wurden die Versuche in der Weise variirt, dass Vergleichswiderstände verschiedener Grösse (ca. 2000 und ca. 9000 Ohm) genommen wurden; die Zahlen der beiden letzten Columnen zeigen, dass hierdurch die Resultate nicht geändert werden.

### Theorie des schwingenden Systems.

Wir betrachten ein schwingendes System, in dem zwei hintereinander geschaltete Capacitäten sich befinden, deren eine durch einen Widerstand geschlossen ist. Ist $c_1$ $c_2$ die Capacität der Condensatoren, $w_2$ der den zweiten schliessende Widerstand, $p$ und $w_1$ Selbstinduction und Widerstand des Schliessungskreises, so gelten folgende Betrachtungen (vgl. Fig. 4).

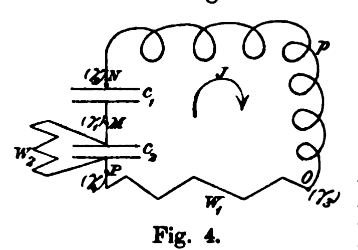


Fig. 4.

Zur Zeit $t$ sei die Stromstärke in dem schwingenden System $J$, das Potential an den Punkten $M\,N\,O\,P$ bez. $V_1\,V_2\,V_3\,V_4$, dann müssen folgende Gleichungen bestehen:

$$(6)\qquad \left\{\begin{aligned} J &= c_1 \frac{d(V_1 - V_2)}{d\,t}, \\ p\frac{d\,J}{d\,t} &= V_2 - V_3, \\ J &= \frac{V_3 - V_4}{w_1}, \\ J &= \frac{V_4 - V_1}{w_2} + c_2 \frac{d(V_4 - V_1)}{d\,t}. \end{aligned}\right.$$

Die Elimination der Grössen $V$ aus diesen vier Differentialgleichungen ergiebt:

---

angegebenen Werte für Aethyl- bez. Propylalkohol. Die directe Bestimmung war nicht möglich wegen der durch den grossen Widerstand des Amylalkohols bedingten geringen Erwärmung; es ergaben sich z. B. für den ersten Fall für $\mathfrak{S}$ Werte wie 21, 63, 42. Zwischen dem ersten und zweiten Versuch wurde das Gefäss unbrauchbar; infolge dessen sind die Widerstände des Amylalkohols bei den beiden Versuchen so sehr verschieden. Aus demselben Grunde musste der Berechnung der Zahl $\mathfrak{S} = 37$ der in demselben Gefäss untersuchte Aethylalkohol zu Grunde gelegt werden, der Zahl $\mathfrak{S} = 29{,}5$ der in diesem neuen Gefässe untersuchte Propylalkohol.

$$\begin{cases} \dfrac{d^3 J}{d t^3} + \left(\dfrac{w_1}{p} + \dfrac{1}{c_2 w_2}\right) \dfrac{d^2 J}{d t^2} \\ \qquad + \left(\dfrac{1}{c_1 p} + \dfrac{1}{c_2 p} + \dfrac{w_1}{c_2 w_2 p}\right) \dfrac{d J}{d t} + \dfrac{1}{p\, c_1 c_2 w_2} J = 0. \end{cases}$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung ist:

$$J = \mathfrak{a}_1 e^{\lambda_1 t} + \mathfrak{a}_2 e^{\lambda_2 t} + \mathfrak{a}_3 e^{\lambda_3 t},$$

$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$ die drei Wurzeln der cubischen Gleichung:

$$\begin{cases} \lambda^3 + \left(\dfrac{w_1}{p} + \dfrac{1}{c_2 w_2}\right) \lambda^2 + \left[\dfrac{1}{c_1 p} + \dfrac{1}{c_2 p} + \dfrac{w_1}{c_2 w_2 p}\right] \lambda \\ \quad + \dfrac{1}{c_1 c_2 w_2 p} = 0 \end{cases}$$

. Schwingungen treten auf, wenn zwei der Wurzeln complex ; setzen wir für diesen Fall:

$$\lambda_1 = -\mu,$$
$$\lambda_{2,3} = -\lambda \pm i \omega,$$

wird:

$$J = a_1 e^{-\mu t} + a_2 e^{-\lambda t} \sin \omega t + a_3 e^{-\lambda t} \cos \omega t,$$

r

$$J = a_1 e^{-\mu t} + A_2 e^{-\lambda t} \sin (\omega t + \Phi),$$

$$A_2^2 = a_2^2 + a_3^2 \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} \Phi = \frac{a_3}{a_2}$$

Die Lösung unterscheidet sich von der gewöhnlichen wingungsgleichung nur durch das additive Glied $a_1 e^{-\mu t}$. ses bedeutet einen allmählich abklingenden Gleichstrom, der i über die Schwingungen superponirt, oder: bei einem ge- ınlichen schwingenden System erfolgen die (gedämpften) wingungen um die $O$-Linie, hier dagegen um die Linie $a_1 e^{-\mu t}$.

Die Constanten $a_1\, a_2\, a_3$ sind zunächst so zu wählen, dass

$$(V_1 - V_2) + (V_2 - V_3) + (V_3 - V_4) + (V_4 - V_1) = 0$$

Setzen wir den Wert von $J$ in Gleichung (6) ein, so er- ten wir nach der Integration:

$$\begin{cases} V_1 - V_2 = k_1 - \dfrac{a_1}{\mu c_1} e^{-\mu t} - \dfrac{a_2}{c_1} e^{-\lambda t} \dfrac{\lambda \sin \omega t + \omega \cos \omega t}{\lambda^2 + \omega^2} \\ \qquad + \dfrac{a_3}{c_1} e^{-\lambda t} \dfrac{\omega \sin \omega t - \lambda \cos \omega t}{\lambda^2 + \omega^2}, \end{cases}$$

$$(14)\begin{cases} V_2 - V_3 = -a_1\mu p e^{-\mu t} - e^{-\lambda t}\{a_2 p\lambda + a_3 p\omega\}\sin\omega t \\ \qquad + e^{-\lambda t}\{a_2 p\omega - a_3 p\lambda\}\cos\omega t, \end{cases}$$

$$(15)\quad V_3 - V_4 = a_1 w_1 e^{-\mu t} + a_2 w_1 e^{-\lambda t}\sin\omega t + a_3 w_1 e^{-\lambda t}\cos$$

$$(16)\begin{cases} V_4 - V_1 = \dfrac{a_1}{c_2\left\{\dfrac{1}{w_2 c_2} - \mu\right\}} e^{-\mu t} + k_2 e^{-\frac{1}{w_2 c_2}t} \\ + \dfrac{a_2 e^{-\lambda t}\left\{\left(\dfrac{1}{w_2 c_2} - \lambda\right)\sin\omega t - \omega\cos\omega t\right\} + a_3 e^{-\lambda t}\left\{\omega\sin\omega t + \left(\dfrac{1}{w_2 c_2} - \lambda\right)\cos\omega t\right\}}{c_2\left\{\omega^2 + \left(\dfrac{1}{w_2 c_2} - \lambda\right)^2\right\}}. \end{cases}$$

Damit (12) erfüllt ist, muss sein:

$$k_1 = 0, \quad \text{Gleichung (13)},$$
$$k_2 = 0, \quad \text{Gleichung (16)}.$$

Nehmen wir nun noch drei Gleichungen als Anf bedingungen hinzu, so lassen sich $a_1\, a_2\, a_3$ völlig bestim Wir denken uns den Vorgang folgendermaassen eingel Es werde der Condensator $c_1$ so geladen, dass

$$V_1 = -\frac{R}{2}, \quad V_2 = +\frac{R}{2}$$

ist, also

$$V_1 - V_2 = -R,$$

der übrige Teil des Stromkreises sei auf dem Potential gehalten; zur Zeit $t = 0$ wurde der Condensator in den S kreis eingeschaltet. Diese Anfangsbedingungen lassen folgendermaassen mathematisch formuliren:

$$(17)\begin{cases} (V_1 - V_2)_0 = -R, \\ (V_2 - V_3)_0 = \dfrac{R}{2}, \\ (V_3 - V_4)_0 = 0, \\ (V_4 - V_1)_0 = \dfrac{R}{2}. \end{cases}$$

Setzen wir nun in (13) bis (16) $t = 0$, so erhalte folgende Werte der Constanten:

18)
$$a_1 = \frac{R}{2p} \cdot \frac{\frac{2}{w_2 c_2} - \mu}{(\mu - \lambda)^2 + \omega^2},$$

19)
$$a_2 = \frac{R}{2p\omega} \cdot \left\{ \frac{\frac{2}{w_2 c_2} - \mu}{(\mu - \lambda)^2 + \omega^2} (\mu - \lambda) + 1 \right\},$$

20)
$$a_3 = - \frac{R}{2p} \cdot \frac{\frac{2}{w_2 c_2} - \mu}{(\mu - \lambda)^2 + \omega^2}.$$

Um den Einfluss des Gliedes $a_1 e^{-\mu t}$ zu bestimmen, habe ch ein Beispiel numerisch durchgerechnet. Ich nahm an:

$p = 100$ cm $= 10^2$ el.-magn. Einh.
$c_1 = 90$ cm $= 10^{-19}$ „ „ „
$c_2 = 90$ cm $= 10^{-19}$ „ „ „
$w_1 = 0$.

Für $w_2$ setzte ich der Reihe nach 0, 1, 10, 25, 50, 100, 1000, $\infty$ Ohm.

Zunächst wurde $\mu$ (die reelle Wurzel der Gleichung (9)) durch ein Näherungsverfahren berechnet, dadurch wurde (9) auf eine quadratische Gleichung reducirt, aus der $\lambda$ und $\omega$ berechnet wurden. Die folgende Tab. 8 giebt die so gefundenen Zahlen wieder:

Tabelle 8.

| $\omega \times 10^{-8}$ | $L$ (cm) | $\mu \times 10^{-8}$ | $\lambda \times 10^{-8}$ | $a_1 \times \frac{10^{12}}{R}$ | $a_2 \times \frac{10^{12}}{R}$ | $A_2 \times \frac{10^{12}}{R}$ | $\frac{a_1}{a_2}$ | $\Phi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3,16 | 596 | $\infty$ | 0 | 0 | 63,2 | — | — | 0 |
| 3,16 | 596 | 99,9 | 0,05 | 1,003 | 63,3 | 63,3 | 0,016 | 0° 40′ |
| 3,29 | 578 | 9,01 | 0,49 | 13,2 | 64,5 | 67,8 | 0,20 | 11 30 |
| 3,96 | 476 | 2,47 | 0,77 | 29,8 | 38,1 | 48,3 | 0,77 | 37 45 |
| 4,33 | 435 | 1,05 | 0,47 | 15,4 | 25,2 | 29,5 | 0,61 | 31 40 |
| 4,38 | 430 | 0,51 | 0,25 | 7,8 | 23,3 | 24,6 | 0,33 | 18 30 |
| 4,47 | 422 | 0,05 | 0,025 | 0,75 | 22,4 | 22,4 | 0,03 | 1 50 |
| 4,47 | 422 | 0 | 0 | 0 | 22,3 | — | — | 0 |

Wenn der Widerstand $w_2$ von 0 bis $\infty$ wächst, so steigt die Schwingungszahl, wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich ist, erst langsam, dann sehr schnell, dann wieder langsam. Der Wert von $\mu$ nimmt ziemlich schnell ab, sodass der Gleichstrom immer langsamer abfällt; da nun die Con-

stante $a_1$ sich auch mit dem Widerstande $w_2$ ändert, so ersichtlich, dass der Einfluss des Widerstandes $w_2$ auf Schwingungsform ein Maximum haben wird; nach der Ta würde dies etwa bei 25 Ohm liegen, dort erreicht sowohl Phasenverschiebung $\Phi$, als auch das Verhältnis $a_1 : a_2$ grössten Wert. Es ist dieser Widerstand von 25 Ohm gefähr der, bei dem gleiche Stromstärken durch die Capaciti wie durch den Widerstand $w_2$ fliessen. Dies findet man lei wenn man eine sinusförmige elektromotorische Kraft annim dann ist die Amplitude des durch den Widerstand fliessen Stromes proportional mit $1/w_2$, die des durch den Con sator fliessenden Stromes proportional mit $c_2\,\omega$; sind d beiden Amplituden gleich, so muss $1/w_2\,c_2\,\omega = 1$ sein. $w_2 = 25$ Ohm, $c_2 = 90$ cm, $\omega = 3{,}96 \times 10^8$ ergiebt sich:

$$\frac{1}{w_2\,c_2\,\omega} = \frac{9 \times 10^{20}}{25 \times 10^9 \times 90 \times 3{,}96 \times 10^8} = 1{,}01\,.$$

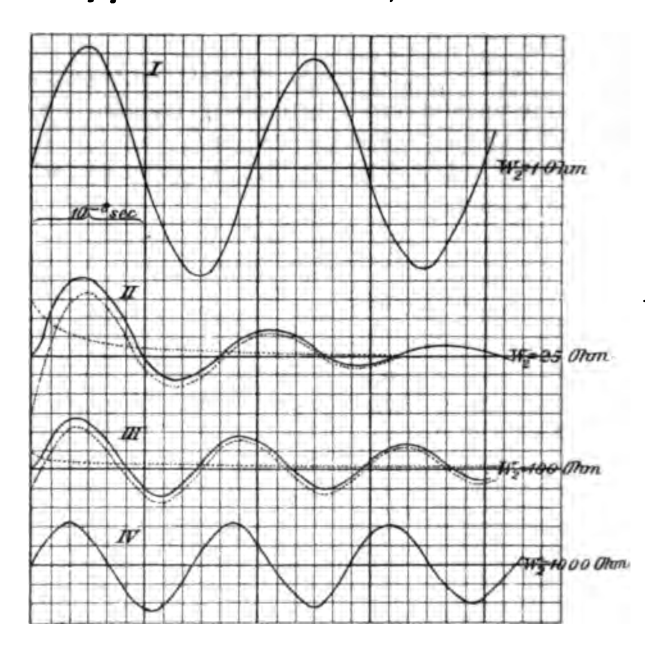



Fig. 5.

Man hat hierdurch einen Anhalt, um zu entscheiden, die Grösse $a_1\,e^{-\mu t}$ wesentlichen Einfluss auf die Schwingun

rm hat; dies ist der Fall, wenn $1/w_2 c_2 \omega$ von der Grössenordnung 1 ist; wenn nicht, kann man die Grösse vernachlässigen. Dies zeigen auch die Stromcurven, die ich für $w_2 = 1, 25, 100, 1000$ Ohm gezeichnet habe (vgl. Fig. 5). Es ist

$$\text{für } w_2 = 1 \text{ Ohm} \quad \frac{1}{w_2 c_2 \omega} = 30,$$

$$\text{„} \quad w_2 = 25 \quad \text{„} \quad \frac{1}{w_2 c_2 \omega} = 1{,}01,$$

$$\text{„} \quad w_2 = 100 \quad \text{„} \quad \frac{1}{w_2 c_2 \omega} = 0{,}23,$$

$$\text{„} \quad w_2 = 1000 \quad \text{„} \quad \frac{1}{w_2 c_2 \omega} = 0{,}02.$$

Nur für $w_2 = 25$ Ohm und $w_2 = 100$ Ohm ist $1/w_2 c_2 \omega$ von der Grössenordnung 1; dementsprechend ist der Einfluss des Gliedes $a_1 e^{-\mu t}$ bei $w_2 = 1$ Ohm und $w_2 = 1000$ Ohm so gering, dass er in der Fig. 5 nicht hat ausgedrückt werden können.

Bei allen meinen Versuchen war $1/w_2 c_2 \omega$ stark von 1 verschieden (von der Grössenordnung $^1/_{100}$ bis $^1/_{500}$), es ist deshalb wohl erlaubt, das Glied $a_1 e^{-\mu t}$ zu vernachlässigen.

### Theoretisches.

Wir denken uns ein Dielektricum bestehend aus kleinen Teilchen von einer gewissen Leitfähigkeit, die in den Aether eingebettet sind. Wir wollen annehmen, dass das Dielektricum in ein homogenes elektrisches Feld gebracht wird, etwa zwischen die Platten eines Condensators. Die Fläche der Condensatorplatten sei $Q$, ihr Abstand $a$. Legen wir nun[1]) durch das Dielektricum einen Schnitt parallel zu den Condensatorplatten, so wird dieser eine Anzahl von Teilchen treffen, deren Gesamtquerschnitt sei $q_1$; dann ist $q_2 = Q - q_1$ der Querschnitt des zwischen den Einlagerungen befindlichen Aethers. Wir legen nun eine zweite Schnittfläche im Abstand $dx$ durch das Dielektricum; dann setzt sich die Stromstärke eines durch diese Schicht gehenden Stromes zusammen aus einem durch den Aether und einem durch die leitenden Partikel vermittelten Teile. Ist $V$ die Potentialdifferenz der beiden Condensator-

1) Vgl. P. Drude, Physik d. Aethers p. 522.

platten, so ist die Potentialdifferenz an den beiden Seiten des herausgeschnittenen Scheibchens wegen der Homogenität des Feldes

$$\delta V = V \frac{d x}{a}. \tag{21}$$

Die durch den Aether gehende Stromcomponente wäre dann:

$$J_1 = \frac{q_2 \varepsilon}{v^2 4 \pi d x} \cdot \frac{d(\delta V)}{d t} = \frac{q_2 \varepsilon}{4 \pi v^2 a} \frac{d V}{d t}, \tag{22}$$

wo $\varepsilon$ die Dielektricitätsconstante des Aethers in der Umgebung der leitenden Teilchen ist; $v$ ist die Lichtgeschwindigkeit. Für die durch Leitung vermittelte Stromstärke gilt in jedem Teilchen eine Gleichung von der Form:

$$\frac{d i_2}{d t} \cdot d + i_2 \cdot b + \frac{1}{c} \int i_2 \, d t = \frac{l}{a} V, \tag{23}$$

wenn $l$ den Durchmesser der als Kugel gedachten Teilchen bezeichnet, und $b\,c\,d$ von der Natur der Substanz abhängige Constanten sind. Aus obiger Gleichung, die nur der Ausdruck des Ohm'schen Gesetzes für das leitende Teilchen ist, folgt:

$$\frac{d^2 i_2}{d t^2} + \frac{b}{d} \frac{d i_2}{d t} + \frac{1}{c d} i_2 = \frac{l}{a d} \frac{d V}{d t}. \tag{24}$$

Bezeichnen wir den Ausdruck auf der rechten Seite mit $E$, so ist die allgemeine Lösung der Differentialgleichung:

$$i_2 = I_1 \int \frac{I_2 E \, d t}{I_1' I_2 - I_1 I_2'} + I_2 \int \frac{I_1 E \, d t}{I_2' I_1 - I_2 I_1'} + A_1 I_1 + A_2 I_2, \tag{25}$$

wo $I_1 \, I_2$ zwei particuläre Lösungen der entsprechenden Differentialgleichung ohne zweites Glied sind.

Ist $1/c d > b^2/4 d^2$, so erscheinen $I_1$ und $I_2$ als gedämpfte harmonische Schwingungen mit der Schwingungszahl:

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{c d} - \frac{b^2}{4 d^2}}. \tag{26}$$

Nimmt man nun für $V$ eine sin-Function an,

$$V = R \sin \Omega t, \tag{27}$$

so lassen sich die Integrale (25) auswerten und man erhält:

$$\left\{ \begin{aligned} i_2 = \frac{R \Omega^2 b \, l \sin \Omega t}{a \left[ \left( \frac{1}{c} - \Omega^2 d \right)^2 + b^2 \Omega^2 \right]} &+ \frac{R \Omega \, l \left( \frac{1}{c} - \Omega^2 d \right) \cos \Omega t}{a \left[ \left( \frac{1}{c} - \Omega^2 d \right)^2 + b^2 \Omega^2 \right]} \\ &+ A_1 I_1 + A_2 I_2 . \end{aligned} \right. \tag{28}$$

Die in einem Teilchen entwickelte Wärmemenge erhält
in durch Multiplication von $i_2$ mit $l/a\ V$ und Integration
er die Zeit. Die Multiplication giebt vier Glieder, die die
oducte

$$\sin^2 \Omega t, \quad \cos \Omega t \sin \Omega t, \quad \sin \omega t \sin \Omega t, \quad \cos \omega t \sin \Omega t$$

thalten. Integriren wir über eine Anzahl von ganzen Schwin-
ngen, so bleibt allein das mit $\int \sin^2 \Omega t\, d t$ multiplicirte Glied
rig, da:

')
$$\left\{ \begin{aligned} \int\limits_0^{2\pi/\Omega} \sin \Omega t \cos \Omega t\, d t &= \int\limits_0^{2\pi/\Omega} \sin \omega t \sin \Omega t\, d t \\ &= \int\limits_0^{2\pi/\Omega} \cos \omega t \sin \Omega t\, d t = 0 \end{aligned} \right.$$

. Wir erhalten so für die in einem Teilchen entwickelte
ärmemenge

))
$$\mathfrak{w} = \frac{\Omega^2 l^2}{a b \left[\left(\frac{d}{b}\right)^2 \left[\frac{1}{c d} - \Omega^2\right]^2 + \Omega^2\right]} \cdot \frac{R^2}{a} \int\limits_0^T \sin^2 \Omega t\, d t .$$

Ist $N$ die Gesamtzahl der zwischen den Condensator-
atten vorhandenen Teilchen, so erhalten wir durch Multi-
ication mit $N$ die gesamte entwickelte Wärme, wenn wir
nehmen, dass die einzelnen Teilchen gleiche Grösse haben;
wird also:

1)
$$\mathfrak{W} = \frac{\Omega^2 l^2 N}{a b \left[\left(\frac{d}{b}\right)^2 \left(\frac{1}{c d} - \Omega^2\right)^2 + \Omega^2\right]} \cdot \frac{R^2}{a} \int\limits_0^T \sin^2 \Omega t\, d t .$$

Nun ist:

2)
$$N . v = N q . l$$

is Gesamtvolumen der leitenden Teilchen, wenn wir mit $q$
ren mittleren Querschnitt bezeichnen, also

3)
$$q = \frac{1}{l} \int\limits_0^l q_h\, d l$$

zen.

4)
$$\frac{N q l}{V} = \frac{N q l}{Q . a} = E$$

ist die relative Raumerfüllung der Substanz. Führen wir diese Grösse ein, so erhalten wir nach einer kleinen Umformung:

$$(35)\qquad \mathfrak{W} = \frac{E\,l}{b\,q} \cdot \frac{\Omega^2 R^2}{\left[\left(\frac{1}{c\,d} - \Omega^2\right)^2 \frac{d^2}{b^2} + \Omega^2\right]} \cdot \frac{Q}{a} \int\limits_0^T \sin^2 \Omega\,t\,d\,t.$$

Setzen wir

$$(36)\qquad \frac{E\,l}{b\,q} = k_1, \quad \frac{d}{b} = k_2, \quad \frac{1}{c\,d} = \omega^2,$$

so wird

$$(37)\qquad \mathfrak{W} = k_1 \frac{\Omega^2}{k_2^2 (\omega^2 - \Omega^2)^2 + \Omega^2} \cdot \frac{Q}{a} R^2 \int\limits_0^T \sin^2 \Omega\,t\,d\,t,$$

d. h. es wird zwischen den Elektroden eine Wärmemenge entwickelt, die einer Leitfähigkeit:

$$(38)\qquad A = \frac{k_1 \Omega^2}{k_2^2 (\omega^2 - \Omega^2)^2 + \Omega^2}$$

entspricht.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die gewöhnliche Leitfähigkeit bisher unbeachtet geblieben ist. Ist das Dielektricum kein absoluter Isolator, so tritt die elektrolytische Leitfähigkeit additiv zu der „Absorptionsleitfähigkeit" hinzu.

Man kann demnach sagen: Die Leitfähigkeit einer anomal absorbirenden Substanz ist in ihrer Abhängigkeit von der Schwingungszahl gegeben durch den Ausdruck

$$(39)\qquad \sigma = \lambda + k_1 \frac{\Omega^2}{k_2^2 (\omega^2 - \Omega^2)^2 + \Omega^2},$$

wo $\lambda$ die nach der Kohlrausch'schen Methode bestimmte Leitfähigkeit ist.

Betrachten wir jetzt noch einmal das mit $\cos \Omega\,t$ multiplicirte Glied von $i_2$, nennen wir es $i_2''$, so war (Gleichung 28):

$$(40)\qquad i_2'' = \frac{R\,\Omega\,l\left(\frac{1}{c} - \Omega^2 d\right) \cos \Omega\,t}{a\left[\left(\frac{1}{c} - \Omega^2 d\right)^2 + \Omega^2 b^2\right]}.$$

Ist $M$ die Anzahl der durch den Schnitt $Q$ getroffenen Teilchen, so giebt $i_2'' M$ die cos-Componente des durch die leitenden Teilchen vermittelten Stromes; ist $q$ der mittlere

erschnitt der getroffenen Teile, so ist $M q / Q = E$ der Bruch-
l des Querschnittes $Q$, der durch die leitenden Teilchen
ht. Setzen wir den Wert $M$ ein, so wird

$$1) \qquad M i_2'' = J_2'' = \frac{R\,\Omega\, l\, \frac{d}{b}\left(\frac{1}{c\,d} - \Omega^2\right) \cos \Omega\, t\, E\, Q}{q\, a\, b \left[\left(\frac{1}{c\,d} - \Omega^2\right)^2 \frac{d^2}{b^2} + \Omega^2\right]}\,.$$

Nehmen wir die durch den Aether vermittelte Compo-
nte (22) hinzu, so erhalten wir für das ganze cos-Glied

$$2) \quad J_2 = \frac{Q}{4\,\pi\, a\, v^2}\, R\, \Omega \cos \Omega\, t \left[(1 - E)\,\varepsilon + k_1 \frac{k_2\,(\omega^2 - \Omega^2)\, 4\,\pi\, v^2}{(\omega^2 - \Omega^2)^2 k_2^2 + \Omega^2}\right].$$

Der in der Klammer stehende Ausdruck

$$3) \qquad \varepsilon\,(1 - E) + k_1 \frac{k_2\,(\omega^2 - \Omega^2)\, 4\,\pi\, v^2}{(\omega^2 - \Omega^2)^2 k_2^2 + \Omega^2} = \delta$$

rtritt die Stelle der Dielektricitätsconstanten bei der Schwin-
ngszahl $\Omega$.

Setzen wir

$$\text{für } \Omega = 0 \qquad \delta = \varepsilon_\infty\,,$$
$$\text{,,} \quad \Omega = \infty \qquad \delta = \varepsilon_0\,,$$

wird:

$$4) \qquad \delta - \varepsilon_0 = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0) \frac{k_2^2\, \omega^2\, (\omega^2 - \Omega^2)}{k_2^2\, (\omega^2 - \Omega^2)^2 + \Omega^2}\,.$$

Dann ergiebt sich aus (38), (43), (44):

$$5) \qquad A = \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{4\,\pi\, v^2} \cdot \frac{k_2\, \omega^2\, \Omega^2}{k_2^2\, (\omega^2 - \Omega^2)^2 + \Omega^2}\,.$$

Nimmt man nun an, dass $\omega$ sehr gross ist gegen $\Omega$, d. h.
ie Periode der Eigenschwingungen sehr klein, so gehen die
gen Formeln über in folgende, wenn man noch $k_2\, \omega^2 = a$
tzt:

$$6) \qquad A = \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{4\,\pi\, v^2} \frac{a\, \Omega^2}{a^2 + \Omega^2}\,,$$

$$7) \qquad \delta - \varepsilon_0 = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0) \frac{a^2}{a^2 + \Omega^2}\,.$$

Die letzte Gleichung ist identisch mit einer von Drude[1])
geleiteten Beziehung.

Drude definirt[2]) als Absorptionsindex einer Substanz die
össe $\varkappa$ dadurch, dass die Amplitude einer elektrischen Welle

---

1) P. Drude, Wied. Ann. 64. p. 134. 1898. Gleichung (5).

2) l. c. p. 133. Anm. 2.

auf der Strecke von einer Wellenlänge in der Substanz im Verhältnis $1 : e^{2\pi\varkappa}$ abnimmt. Für ein Medium der Leitfähigkeit $\sigma$ berechnet er[1])

$$\frac{2\varkappa}{1-\varkappa^2} = \frac{2c^2\sigma T}{\varepsilon}. \tag{48}$$

$c$ ist die Lichtgeschwindigkeit, $T$ die Schwingungsdauer, $\varepsilon$ die Dielektricitätsconstante. Setzen wir den in Formel (39) gewonnenen Wert $\sigma$ hier ein, so können wir $\lambda$ neben $A$ vernachlässigen; ferner ist $T = 2\pi/\Omega$, sodass aus der Drude'schen Formel wird:

$$\frac{2\varkappa}{1-\varkappa^2} = \frac{4\pi v^2 A}{\delta\Omega}, \tag{49}$$

oder, wenn man die Werte von $A$ und $\delta$ aus (46) und (47) einsetzt,

$$\frac{2\varkappa}{1-\varkappa^2} = \frac{a\Omega(\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)}{\varepsilon_0\Omega^2 + \varepsilon_\infty a^2}. \tag{50}$$

Durch eine kleine Umformung mit Hülfe der Gleichung (47) gelangt man zu der ebenfalls von Drude[2]) abgeleiteten Formel:

$$\frac{2\varkappa}{1-\varkappa^2} = \frac{1}{\delta}\sqrt{(\varepsilon_\infty - \delta)(\delta - \varepsilon_0)}. \tag{51}$$

Aus (50) würde noch folgen, dass $\varkappa$ ein Maximum wird bei einer Schwingungszahl $\Omega$, die bestimmt ist durch die Beziehung

$$\Omega^2 : a^2 = \varepsilon_\infty : \varepsilon_0. \text{ [3])} \tag{52}$$

An dieser Stelle wird:

$$\varkappa_{\max.} = \frac{\sqrt{\varepsilon_\infty} - \sqrt{\varepsilon_0}}{\sqrt{\varepsilon_\infty} + \sqrt{\varepsilon_0}}. \text{ [3])} \tag{53}$$

Diese Betrachtungen beziehen sich nur auf einen einzigen Absorptionsstreifen, $\varepsilon_\infty$ und $\varepsilon_0$ sind die Grenzwerte, denen sich die Dielektricitätsconstante diesseits und jenseits des Absorptionsstreifens nähert. Im allgemeinen werden mehrere Absorptionsstreifen vorhanden sein, dann gelten die obigen Gleichungen für jeden Streifen, aber auch nur dann, wenn die Streifen genügend weit auseinanderliegen; jeder Absorptions-

---

1) l. c. 61. p. 495. 1897. Formel (38).
2) P. Drude, Wied. Ann. 64. p. 135. 1898.
3) l. c. p. 135 ff.

eifen bewirkt eine Abnahme der Dielektricitätsconstante und ıe Zunahme der Leitfähigkeit, wenn man von langsamen zu· ınellen Schwingungen übergeht.

**Vergleich der Messungen mit der Theorie und mit den Drude'schen Zahlen.**

Vergleichen wir die Beobachtungen mit den theoretischen esultaten, so werden wir von vornherein nicht auf eine länzende Uebereinstimmung rechnen können. Gründe dafür ınd, abgesehen von den schwierigen calorimetrischen Messungen esonders die durch die Unsicherheit der Capacitäten[1]) beingte mangelhafte Bestimmung der Wellenlänge.[2])

Berechnet man aus Gleichung (46) mit Hülfe der beobchteten $A$ die Grösse $a$, indem man $\varepsilon_0 = 2$[3]) setzt, was etwa em Quadrat des optischen Brechungsexponenten entspricht, o findet man Werte, die für die untersuchten Alkohole zwischen $\times 10^9$ und $10^{10}$ liegen.[4]) Ihr Quadrat ist also gross gegen $\Omega^2$, 2 betrug zwischen $1,65 \times 10^8$ bis $4,1 \times 10^8$; dann geht aber 'ormel (46) näherungsweise über in:

$$A = \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{4\pi v^2} \frac{\Omega^2}{a}. \tag{54}$$

Das Verhältnis $A / \Omega^2$ müsste also für eine Substanz contant sein. In der That finden wir nach den Tab. 3—7 für:

Tabelle 9.

**Methylalkohol.**

| $\Omega \times 10^{-8}$ | $A \times 10^{14}$ | $\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{31}$ | Mittel |
|---|---|---|---|
| 1,65 | 0,30 | 1,1 | |
| 3,3 | 0,85 | 0,8 | 1,1 |
| 4,1 | 2,2 | 1,3 | |

1) Vgl. p. 574.

2) Ich bin zur Zeit damit beschäftigt, die Methode nach dieser Seite vervollkommnen und auf kürzere Wellen auszudehnen.

3) Der Wert von $\varepsilon_0$ hat wenig Einfluss auf den Wert von $a$.

4) Die Wellenlänge, bei der $\varkappa$ ein Maximum wird, ergiebt sich ıus als von der Grössenordnung $\cdot$ 10 cm.

### Tabelle 10.

Aethylalkohol.

| $\Omega \times 10^{-8}$ | $A \times 10^{14}$ | $\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{31}$ | Mittel |
|---|---|---|---|
| 1,65 | 0,65 | 2,4 | |
| 3,3 | 2,6 | 2,4 | 2,6 |
| 4,1 | 4,9 | 2,9 | |

### Tabelle 11.

Propylalkohol.

| $\Omega \times 10^{-8}$ | $A \times 10^{14}$ | $\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{31}$ | Mittel |
|---|---|---|---|
| 1,74 | 0,9 | 2,9 | |
| 3,3 | 3,2 | 3,1 | 2,9 |
| 4,1 | 4,7 | 2,8 | |

### Tabelle 12.

Isobutylalkohol.

| $\Omega \times 10^{-8}$ | $A \times 10^{14}$ | $\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{31}$ | Mittel |
|---|---|---|---|
| 1,74 | 0,90 | 2,9 | |
| 3,3 | 2,8 | 2,6 | 2,6 |
| 4,1 | 3,8 | 2,3 | |

### Tabelle 13.

Amylalkohol.

| $\Omega \times 10^{-8}$ | $A \times 10^{14}$ | $\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{31}$ | Mittel |
|---|---|---|---|
| 1,74 | 0,75 | 2,4 | |
| 3,3 | 2,5 | 2,2 | 2,2 |
| 4,1 | 3,2 | 2,0 | |

Dass die Zahlen für die verschiedenen Alkohole ziemlic constant sind, liegt wohl an der chemischen und **physikalisch**e Analogie der Alkohole.

Nun sind von Drude[1]) für bedeutend kürzere Wellen die )sorptionsindices bestimmt worden. Er fand für $\Omega = 2,51 \times 10^9$ gende Werte von $\varkappa$:

Tabelle 14.

| | beob. Drude | ber. |
|---|---|---|
| Methylalkohol | 0,08 | 0,04 |
| Aethylalkohol | 0,21 | 0,15 |
| Propylalkohol | 0,41 | 0,19 |
| Isobutylalkohol | 0,47 | 0,20 |
| Amylalkohol | 0,47 | 0,19 |

Die unter ber. verzeichneten Werte habe ich aus meinen eobachtungen mit $\Omega = 1,65 \times 10^8$ bis $\Omega = 4,1 \times 10^8$ extraolirt, indem ich aus Formel (46) $a$ berechnete, und dann ach (50) $\varkappa$. Meine Zahlen sind im Mittel etwa um die Hälfte leiner als die Drude's; ich kann mir das nur so erklären, ass bei meinen Messungen langsamere Schwingungen störend uf die Erscheinung eingewirkt haben. Auch die Ungenauigeit in der Bestimmung der Wellenlänge, die durch die Capaität der Zuleitungsdrähte verursacht wird[2]), würde eine Abeichung meiner Zahlen von den Drude'schen in dem beobchteten Sinne erklären. Immerhin ist es interessant zu conatiren, dass man auf diesem von dem Drude'schen volländig abweichenden Wege zu Zahlen gelangt, die mit den 'rude'schen der Grössenordnung und ihrer relativen Grösse ach übereinstimmen. Es liesse sich auch denken, dass nahe eeinanderliegende Absorptionsstreifen die Reinheit der Er:heinungen stören.

Zum Vergleich mögen noch neben den aus (49) berech:ten anomalen Absorptionsindices die normalen, wie sie sich is der Leitfähigkeit berechnen, angegeben sein.

---

1) P. Drude, Wied. Ann. 64. p. 153. 1898.

2) Vgl. p. 574.

### Tabelle 15.
**Absorptionsindices der anomalen Absorption.**

| | $L$ = 75 cm[1]) | 460 | 570 | 1100 |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3OH$ | 0,08 | 0,009 | 0,004 | 0,0003 |
| $C_2H_5OH$ | 0,21 | 0,027 | 0,018 | 0,009 |
| $C_3H_7OH$ | 0,41 | 0,034 | 0,028 | 0,014 |
| $C_4H_9OH$ | 0,47 | 0,041 | 0,033 | 0,016 |
| $C_5H_{11}OH$ | 0,47 | 0,043 | 0,035 | 0,015 |

### Tabelle 16.
**Absorptionsindices der normalen, aus der Leitfähigkeit berechneten Absorption.**

| | $L$ = 75 cm | 1100 |
|---|---|---|
| $CH_3OH$ | 0,0014 | 0,022 |
| $C_2H_5OH$ | 0,00008 | 0,0012 |
| $C_3H_7OH$ | 0,00013 | 0,0012 |
| $C_4H_9OH$ | 0,00012 | 0,0005 |
| $C_5H_{11}OH$ | 0,00010 | 0,0007 |

**Vergleichung von Metallwiderständen.**

Nach Liebenow's Theorie des metallischen Widerstandes[2]) rührt der grosse Widerstand, den Metalllegirungen zeigen, davon her, dass in ihnen beim Durchgang des Stromes an den Berührungsstellen der einzelnen Componenten der Legirung thermoelektrische Gegenkräfte erregt werden. Liebenow berechnet dort [Gleichung (22)] diese thermoelektrische Gegenkraft zu:

$$\Pi = \varphi(T) \cdot \frac{w}{\varrho\, q}\left(1 - e^{-\sigma \varrho m^2 t}\right), \tag{55}$$

$\varphi(T)$ ist eine Function der Temperatur, $w$ die an den Berührungsstellen entwickelte Peltierwärme, $\varrho$ und $\sigma$ Grössen, die von der Natur und dem Massenverhältnis der Legirungscomponenten abhängen, $q$ der Querschnitt des Drahtes, $m$ die Gesamtzahl der Berührungsflächen. $t$ ist die Zeit vom Strom-

1) Nach den Messungen von Drude.

2) C. Liebenow, Der elektrische Widerstand der Metalle. Encyklopädie der [illegible]mie 10. 1898.

luss an gerechnet. Macht man $t$ sehr klein, d. h. schliesst n den Strom nur kurze Zeit, so wird $\Pi$ kleiner werden, dem Ruhezustande entspricht (für welchen man $e^{-\sigma e^{n^2 t}}=0$ zen kann); der Widerstand einer Legirung müsste also mittelbar nach Stromschluss kleiner sein als nachher, oder ist eine gewisse Zeit erforderlich, bis der stationäre Zustand ossen Widerstandes erreicht wird. Arbeitet man mit sehr hnellen Schwingungen, so ist der Strom immer nur sehr kurze eit geschlossen, bei wachsender Schwingungszahl müsste also r Widerstand von Legirungen abnehmen. Ich habe auf eranlassung von Hrn. Prof. Nernst einige derartige Messungen gestellt, und zwar mit Wellen von etwa 5 m und etwa 14 m änge. Dabei verglich ich den Widerstand eines Constantan-ahtes mit einem als constant angenommenen Platinwider-and.

Die sehr dünnen Drähte wurden an dickeren Platindrähten efestigt und mit Hülfe dieser in Glasröhren eingeschmolzen, e in ähnlicher Weise wie die p. 570 beschriebenen Gefässe it einer Capillare und einem Hahn zum Verändern der Stellung s Meniscus versehen waren. Die Röhren wurden mit ge-rbtem Xylol gefüllt und hintereinander geschaltet in einen n schnellen elektrischen Schwingungen durchflossenen Strom-eis gebracht. Wieder wurde eine Aichungsmessung mit lang-men Wechseln oder Gleichstrom gemacht und dann das erhältnis der Steighöhen des Xylols bei schnellen Schwin-ngen bestimmt.

Nun ist hier aber noch zu berücksichtigen, dass bei hnellen Schwingungen der Widerstand von Drähten durch s Zusammendrängen der Stromlinien nach der Oberfläche ändert wird.

Nach Stefan[1]) lässt sich der Widerstand eines cylindrischen rahtes für Wechselstrom berechnen nach der Formel:

$$w' = w'_0 \left[\pi R' \sqrt{\frac{\mu' \sigma'}{T}} + \tfrac{1}{4}\right], \qquad (6)$$

$w'_0$ den Widerstand für Gleichstrom, $R'$ den Radius des ahtes, $\mu'$ die magnetische Permeabilität, $\sigma'$ die Leitfähigkeit

1) J. Stefan, Wied. Ann. 41. p. 421. 1890.

in elektromagnetischen Einheiten, $T$ die Schwingungsdauer der Oscillationen bezeichnet.

Die Wärmeentwickelung ist dann proportional mit $w'$, wir erhalten also für das Verhältnis der Erwärmungen zweier Drähte, die von demselben Strom durchflossen werden

$$(57)\qquad \frac{\mathfrak{W}}{\mathfrak{W}'} = \frac{w_0\left[\pi R\sqrt{\frac{\mu\sigma}{T}} + 0{,}25\right]}{w'_0\left[\pi R'\sqrt{\frac{\mu'\sigma'}{T}} + 0{,}25\right]},$$

bei Gleichstrom wird sein:

$$(58)\qquad \frac{\mathfrak{W}_0}{\mathfrak{W}'_0} = \frac{w_0}{w'_0},$$

mithin folgt:

$$(59)\qquad \frac{\mathfrak{W}}{\mathfrak{W}'}\cdot\frac{\mathfrak{W}'_0}{\mathfrak{W}_0} = \frac{\pi R\sqrt{\frac{\mu\sigma}{T}} + 0{,}25}{\pi R'\sqrt{\frac{\mu'\sigma'}{T}} + 0{,}25} = \frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{S}_0},$$

wenn man mit $\mathfrak{S}$ wieder wie oben das Verhältnis der Steighöhen bezeichnet.

Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Resultate:

Tabelle 17.

| Wellenlänge | $w_0$ (Pt) | $w'_0$ (Constantan) | $\mathfrak{S}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I | II[1] |
| ∞ | 3,15 Ohm | 12,59 Ohm | 3,64 | 3,72 |
| 14 m | — | — | 3,17 | 3,43 |
| 5 | — | — | 2,78 | 3,04 |

Daraus ergiebt sich für

Tabelle 18.

| | I | II | Mittel |
|---|---|---|---|
| $L = 14$ m | $\frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{S}_0} = 0{,}87$ | 0,92 | 0,90 |
| $L = 5$ | $\frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{S}_0} = 0{,}79$ | 0,82 | 0,81 |

1) Zwischen den beiden Versuchen war die Capillare des einen Gefässes erneuert.

Berechnet man $\mathfrak{S}/\mathfrak{S}_0$ nach Formel (59), so hat man zu setzen:

$r' = 0{,}002\,\mathrm{cm}$, $w'_0 = 3{,}15\,\mathrm{Ohm}$, $\sigma' = 8 \times 10^{-5}$, $\mu' = 1$ (Platin),

$r = 0{,}002\,\mathrm{cm}$, $w_0 = 12{,}59\,\mathrm{Ohm}$, $\sigma = 2 \times 10^{-5}$, $\mu = 1$ (Constantan).

Setzt man diese Werte ein, so erhält man:

Tabelle 19.

| $L$ | $\frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{S}_0}$ ber. | $\frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{S}_0}$ beob. |
|---|---|---|
| $\infty$ | [1] | [1] |
| 14 m | 0,75 | 0,90 |
| 4 | 0,68 | 0,81 |

Da $\mathfrak{S}/\mathfrak{S}_0$ grösser gefunden ist als der berechnete Wert, so würde dies eine Abweichung im richtigen Sinne sein, insofern man, um die Berechnung mit der Beobachtung in Einklang zu bringen, für die Leitfähigkeit des Constantans bei schnelleren Schwingungen eine Zahl, die grösser ist als $\sigma$, einsetzen müsste. Setzt man aber für $\mu_{\mathrm{Constantan}}$ etwa 2,2[1]) wegen des Ni-Gehaltes, so würde man berechnen für:

$$L = 14\ \mathrm{m} \qquad \frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{S}_0} = 0{,}87\,,$$

$$L = 5\ \mathrm{m} \qquad \frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{S}_0} = 0{,}83\,,$$

Werte, die innerhalb der einige Procente betragenden Beobachtungsfehler mit den beobachteten Zahlen übereinstimmen. Jedenfalls ist die Aenderung der Leitfähigkeit gering, während man bei äusserst schnellen Schwingungen einen bedeutend grösseren Wert, der aus der Leitfähigkeit von Cu und Ni annähernd nach der Mischungsregel zu berechnen sein dürfte, erwarten muss.

Bei den hier zur Verwendung kommenden Wellenlängen lässt sich die interessante Erscheinung jedenfalls noch nicht mit Sicherheit constatiren lassen.

1) Experimentelle Daten darüber habe ich nicht finden können.

**Resultate.**

1. Mit Hülfe calorimetrischer Messungen liess sich bei einer Reihe von Substanzen anomale elektrische Absorption nachweisen.

2. Anomale elektrische Absorption lässt sich als eine Vergrösserung der Leitfähigkeit auffassen.

3. Das auf theoretischem Wege gefundene Gesetz, nach dem diese Leitfähigkeit mit der Schwingungszahl variirt, liess sich annähernd durch die Beobachtungen verificiren.

4. Aus der so bestimmten Leitfähigkeit lässt sich der Absorptionsindex der anomalen Absorption der Grössenordnung nach berechnen mit Hülfe derselben Formeln, die einen normalen Absorptionsindex aus der elektrolytischen Leitfähigkeit zu berechnen gestatten.

5. Die nach Liebenow's Theorie des elektrischen Widerstandes von Legirungen zu erwartende Verminderung des Widerstandes bei sehr schnellen Schwingungen ist bei Wellenlängen von 14 m bez. 5 m noch nicht mit Sicherheit zu constatiren.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Göttinger Institut für physikalische Chemie; dessen Leiter, Hrn. Prof. Nernst, möchte ich auch an dieser Stelle für das Interesse, das er an meinen Versuchen nahm, meinen herzlichen Dank aussprechen.

(Eingegangen 27. März 1901.)

## 6. *Ueber den Einfluss des Druckes auf die Viscosität des Wassers; von L. Hauser.*[1])

Durch die Untersuchungen der Herren v. Röntgen[2]), Warırg und Sachs[3]), Cohen[4]) ist nachgewiesen worden, dass e Viscosität des Wassers durch Druck verringert wird. Es ırde gefunden, dass der Einfluss des Druckes bei Wasser der Nähe von 0° am grössten ist und mit steigender Temıratur abnimmt. Ein Minimum der Viscosität konnte nicht obachtet werden, obwohl die Herren Warburg und Sachs emperaturen bis 40° C. und Hr. Cohen Drucke bis 900 Atm. ıwandten.

Auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. K. R. Koch habe ich ersuche über die Abhängigkeit der Viscosität des Wassers n hohen Drucken (bis zu 500 Atm.) in dem Temperaturtervall von 15°—100° angestellt.

Angewandt wurde die Poiseuille'sche Methode der Strömung durch Capillaren.

Bezeichnet man mit $Q$ die Ausflussmenge in der Zeit $\tau$, it $l$ die Länge der Capillaren, mit $r$ den Radius derselben, it $p$ den Ueberdruck und mit $\eta$ eine von der Natur der lüssigkeit und der Temperatur abhängige Constante, so lautet ıs Poiseuille'sche Gesetz:

$$Q = \eta \frac{p\, r^4}{l} \tau .$$

Die Theorie wurde erst später von Hagenbach, Neuann, Helmholtz entwickelt. Sie liefert die Beziehung:

$$Q = \pi \frac{p}{8 \eta l} \left( r^4 + 4 \frac{\eta}{\lambda} r^3 \right) \tau .$$

1) Gekürzte Inaugural-Dissertation, Tübingen 1900.

2) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 22. p. 510. 1884.

3) E. Warburg u. J. Sachs, Wied. Ann. 22. p. 518. 1884.

4) E. Cohen, Wied. Ann. 45. p. 666. 1892.

$\lambda$ bedeutet die äussere Reibung. Setzt man für den Fall der *guten* Benetzung der Capillareninnenwand $\lambda$ gleich einem grossen Wert, so gelangt man wieder zum Poiseuille'schen Gesetz. Bestimmungen dieser äusseren Reibung liegen aus jüngster Zeit vor, auch wurde ihre Abhängigkeit vom Ueberdruck $p$ nachgewiesen von Hrn. Wetzstein.[1])

Das Poiseuille'sche Gesetz zu Grunde legend, versuchte ich, die darin vorkommenden Grössen zu bestimmen, um den Reibungscoefficienten zu berechnen. Von der Mitteilung solcher absoluten Bestimmungen der Reibungscoefficienten sehe ich an dieser Stelle ab und beschränke mich darauf, relative Messungen über die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten vom *Druck* bei Temperaturen von 15—100° mitzuteilen.

### Apparate.

1. Zur Verfügung stand eine Cailletet'sche Pumpe von Ducretet in Paris. Das Manometer derselben zeigte Drucke bis 300 Atm. an. Um aber auch höhere Drucke anwenden zu können, wurde das Ducretet'sche Manometer durch eines von Eckardt (Stuttgart) ersetzt, welches bis 1000 Atm. Druck angab.[2]) Der weitaus grösste Teil der Versuche wurde bei einem Druck von 400 Atm. ausgeführt. Als Druckflüssigkeit in der Cailletet'schen Pumpe diente destillirtes Wasser.

2. Der Presscylinder aus Tiegelstahl für 500 Atm. Arbeitsdruck mit 10facher Sicherheit, geliefert von der Maschinenfabrik Kuhn (Berg-Stuttgart) war 70 cm lang und bei einem äusseren Durchmesser von 11 cm im lichten 5 cm weit. Das Verschlussstück $A$ (Fig. 1) bestand aus Maschinenstahl von Krupp; dieses Material erwies sich als absolut dicht im Gegensatz zu *Rotguss*deckelscheiben, die nicht frei von Gussporen waren. Das cylindrische Verschlussstück war unten bei $R$ (Fig. 1) conisch abgedreht, es wurde auf eine congruente conische Ringfläche $R$ im Innern des Cylinders aufgeschliffen. Durch eine Ueberwurfmutter $U$ wurde das Verschlussstück $A$ eingepresst. Diese Art der Dichtung ohne Dichtungsringe

1) G. Wetzstein, Wied. Ann. 68. p. 441. 1899.

2) Das Manometer wurde an einer Cailletet'schen Presse mit einem Präcisionsmanometer verglichen, welches in der Physik.-Techn. Reichsanstalt geaicht war.

›fer, Asbest, Gummi etc.) war notwendig, um bei der Versreihe I (vgl. unten) den am Verschlussstück befestigten ositätsapparat stets gleich tief ıs Quecksilber des Compressionsıders einzutauchen. Zum Anen der Ueberwurfmutter dienten . an der Zimmerdecke aufgeʒte, 65 cm lange Mutterschlüssel nd $S_2$ (Fig. 2). Mittels einer der ›pelung zwischen Eisenbahnwagen lichen Spannvorrichtung $T$ (Fig. 2) ı sich die Dichtung leicht beœstelligen. Durch das Verschlussk waren zwei Kupferdrähte $C_1$, $C_2$ :. 1) isolirt und dicht durchhrt. Das zu diesem Zweck verdte Material war Vulkanfiber.

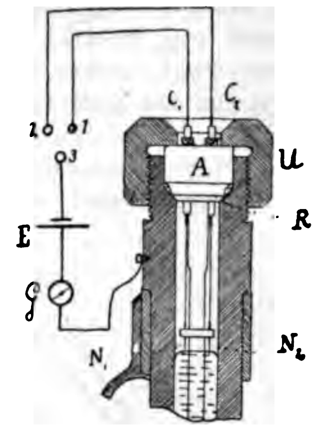


Fig. 1.

Der Presscylinder wurde von einem dreibeinigen Tragell $T$ (Fig. 3) aufgenommen, letzteres hing vermittelst des iecks $D$ an der losen ıe $R$ eines Differenlaschenzuges, der an Zimmerdecke beıgt war; so konnte ıem der Presscylingehoben und gert werden. Bei den suchen war er in ım grossen Wasser- $W$ eingetaucht. 3. Dieses bestand einem Holzbottich doppeltem Boden, :m weit, 95 cm hoch, mit Wasser gefüllt wurde. Oben war ein Ueberaich anracht.

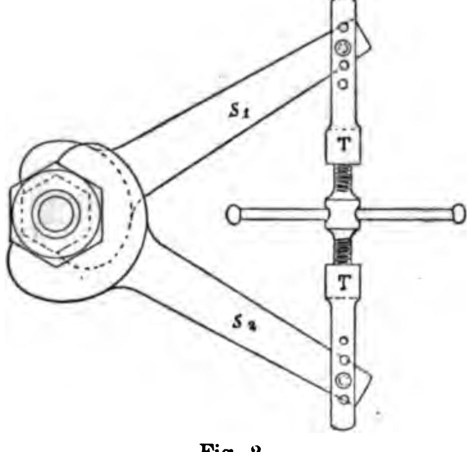


Fig. 2.

Zum Erwärmen des Wasserbades wurde Dampf benutzt. selbe wurde einem grossen Dampfkessel der Centralheizung Technischen Hochschule entnommen, es blieb der Dampf-

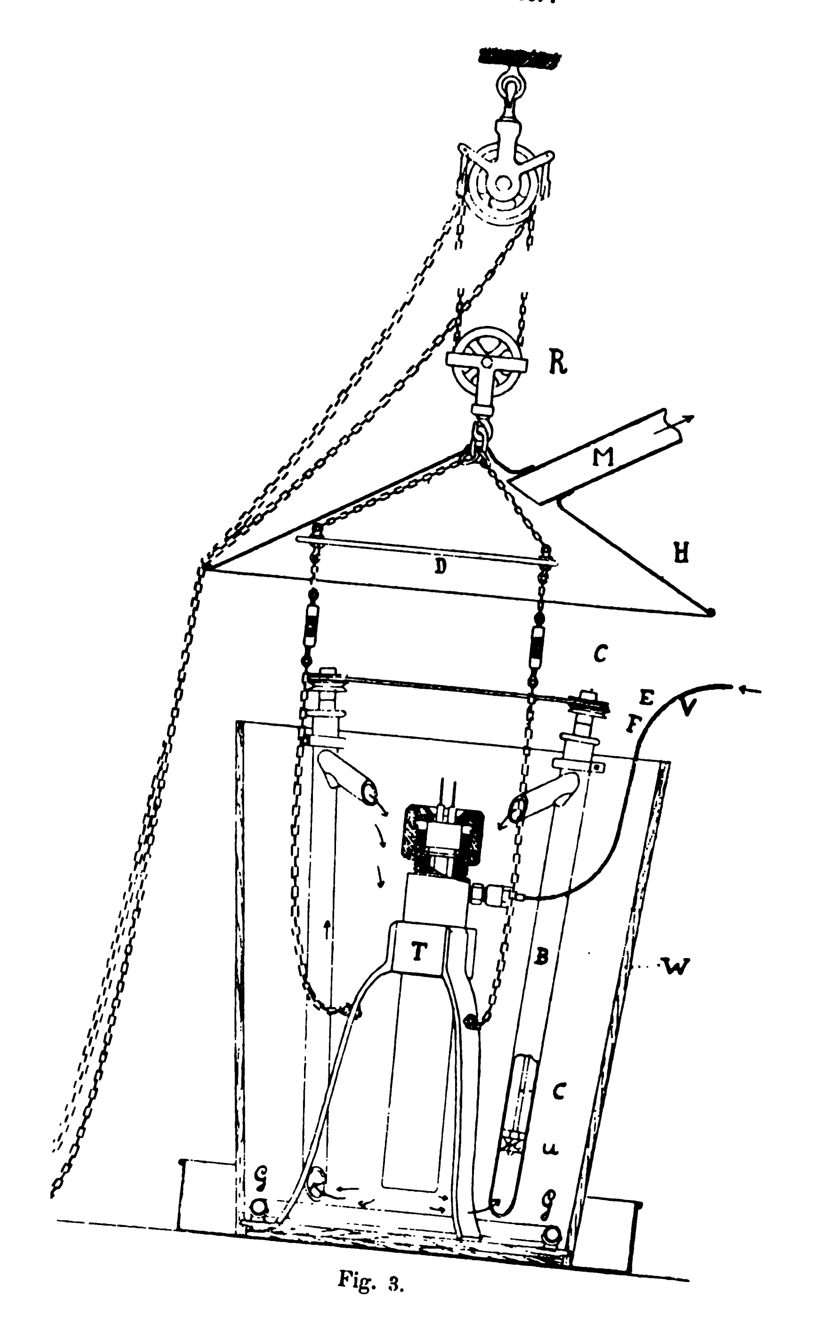



Fig. 3.

druck während der Dauer eines Versuches so gut wie constant. Der Dampf strömte durch einen, auf dem Boden des Bottichs liegenden, einseitig geschlossenen kreisförmigen Ring aus Gasrohr *G G* (Figg. 5 u. 3) aus kleinen Löchern aus; letztere waren auf der Oberseite des Ringes in gleichen Abständen in grosser Zahl, ca. 50, angebracht. Dieser Ring war mit einem an der Innenwand des Bottichs liegenden Rohrstück *S* (Fig. 5) verbunden, welches durch eine Schlauchverschraubung *V* mittels eines Panzerdampfschlauches *P* an die Dampfleitung *L* angeschlossen wurde (Figg. 5 u. 4). Am Ende der Dampfleitung *L* (Fig. 4) sassen drei Ventile. Zum Erwärmen des Wasserbades auf eine bestimmte Temperatur war das grosse Ventil *V* geöffnet, die beiden kleinen Ventile $V_2$ und $V_1$ geschlossen. Um die Temperatur des Wasserbades constant zu halten, wurde das grosse Ventil *V* geschlossen und es war durch Reguliren des kleinen Ventiles $V_2$ möglich, die ziemlich beträchtlichen Wärmeverluste des Wasserbades infolge Verdunstung, Leitung und Strahlung zu decken. Ein Ansammeln von Condensationswasser in der langen Dampfleitung *L* wurde durch beständiges Offenhalten von $V_1$ (nur wenig geöffnet) vermieden. Dieser Dampf, der aus der Nebenleitung *l* durch $V_1$ abströmte, wurde durch einen Wasserstrahl im Ablauf der Wasserleitung condensirt. Das ca. 350 *l* fassende Wasserbad konnte in ca. $^3/_4{}^h$ bis auf $100^0$ erwärmt werden. Durch die eben beschriebene Vorrichtung war es nun möglich, bei minimaler Dampfzufuhr unter Ausschluss des Condensationswassers die Temperatur im Wasserbad bis auf geringe Schwankungen von $^1/_{20}$—$^1/_{10}$ $^0$ C. stundenlang constant zu erhalten. Dabei zeigte es sich, dass die Constanz der Temperatur bei höherer Temperatur im allgemeinen leichter zu erhalten war als bei mittleren Temperaturen.

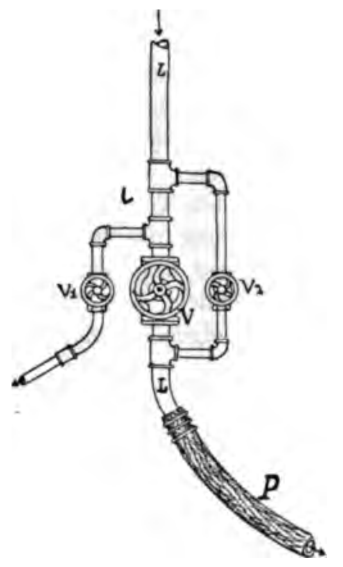


Fig. 4.

Die aus dem Wasserbad aufsteigenden Dämpfe wurden durch einen helmartigen, 1 m über dem Cylinder hängenden Blechschirm *H* (Fig 3) in eine weite Rohrleitung *M* von einem Ventilator angesaugt und in einem Wasserablauf weiterbefördert. Der Ventilator wurde durch einen Elektromotor angetrieben.

Bei der verhältnismässig grossen Höhe des Wasserbades war das Temperaturgefälle in verticaler Richtung nicht unbeträchtlich. Die Temperaturunterschiede von oben gegen unten überstiegen bei höherer Temperatur 1°. Es waren in gleichen Abständen von 20 cm in verschiedenen Höhen vier Thermometer durch die Wand des Wasserbades vermittelst Kork dicht eingesetzt. Die Scalen ragten nur so weit heraus, dass eben die Ablesung noch möglich war; so fiel die bei herausragendem Faden immer unsichere Correction fort. Die Thermometer waren mit einem Normalthermometer bei entsprechenden Temperaturen verglichen.

Es mag hier die Beschreibung folgen über die Temperaturverhältnisse des Wasserbades.

Nachdem das Wasserbad über Nacht ruhig gestanden, wurden folgende Temperaturen abgelesen:

| Oben | Oberhalb der Mitte | Unterhalb der Mitte | Unten |
|---|---|---|---|
| $t_4$ | $t_3$ | $t_2$ | $t_1$ |
| 24,5° | 24,2° | 24,1° | 24,0° |

Um $11^h\,9^m$ a. m. wurde bei ganz geöffnetem Ventil *V* Dampf eingeleitet und $11^h\,44^m$ folgende Thermometerstände gefunden:

| $t_4$ | $t_3$ | $t_2$ | $t_1$ |
|---|---|---|---|
| 62,0° | 61,3° | 60,9° | 60,8° |

Während also bei ruhig stehendem Wasserbad bei Zimmertemperatur Differenzen zwischen oben und unten bis 0,5° C. sich zeigten, überstiegen dieselben 1° bei höherer Temperatur, obwohl der Dampf in gewissem Sinne rührte; er entströmte ja den 50 Oeffnungen, die über den Umfang des Wasserbades gleichmässig verteilt waren. Bei der grossen Weite des Wasserbades zeigten sich auch in horizontaler Richtung beträchtliche Temperaturunterschiede, es handelte sich deshalb um eine ausgiebige Rührvorrichtung.

4. Da der grösste Teil des Wasserbades durch den Press-
.nder mit seinem Traggestell und Ketten, den Dampf und
ltwasser zuführenden Rohrleitungen in Anspruch genommen
: (Fig. 3) so empfahlen sich Schraubenrührer, wie sie z. B.
:h von der Physikalisch - Technischen Reichsanstalt [1]) zu
ermometervergleichungen bei höheren Temperaturen an-
randt werden. Doch weicht die in diesem Falle angewandte
nstruction etwas ab. In einem unten offenen, oben ge-
lossenen Messing-
r *B* (Fig. 3) sitzt
e Drehungsaxe *C*,
.unten bei *u* zwei
raubenflügel trägt
:h Art einer archi-
lischen Schraube.
sserhalb des Mes-
grohres (über den
ıd des Bottichs her-
ragend) trägt die
ɜ zwei Schnurläufe
'. Wird die Axe in
che Rotation ver-
ɛt, so wird das von
en angesaugte Was-
gehoben und durch

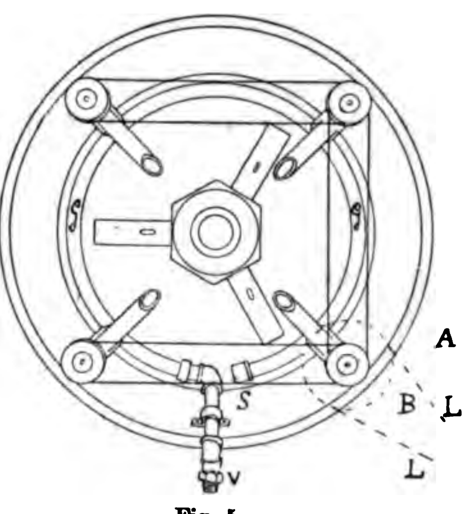


Fig. 5.

Ansatzrohr *S* gegen die Mitte des Wasserbades ausgestossen.
r solcher Pumpen (Fig. 5) waren symmetrisch über den
fang des Bottichs verteilt, an der Innenwand desselben be-
igt und die Schnurläufe paarweise durch Treibriemen *R*
.e Ende verbunden. Die eine Axe *A* trug ausser den
nurläufen noch eine Riemenscheibe *B*, die durch einen
lerriemen *L* von einem Elektromotor angetrieben wurde.
Transmissionsriemen liess ich Gummiseile mit kräftigen
ıfeinlagen anfertigen, die sich in dem dampferfüllten Raume
rhalb des Wasserbades, bei der grossen Tourenzahl und
ı geringen Durchmesser der Schnurläufe gut bewährten.

---

1) A. Mahlke, Zeitschr. f. Instrumenk. 13. p. 197. 1893; 14.
3. 1894.

Alle anderen gewöhnlich gebräuchlichen Transmissionsmaterialien (Leder, Saiten, Draht, Schnüre etc.) konnten für den gegebenen Fall nicht in Anwendung kommen.

Bei längerem Betriebe des Rührwerkes kamen allerdings doch Streckungen der Gummiseile vor. Diesem Missstande wurde dadurch abgeholfen, dass die Pumpen von Zeit zu Zeit versetzt wurden. Der Antrieb von drei Pumpen durch eine gemeinsame Welle würde sich wohl günstiger gestalten, es liessen sich alsdann Lederriemen verwenden, wie bei der Pumpe *A*.

Der Temperaturausgleich durch Ingangsetzen des Rührwerkes fand in kürzester Zeit statt, wie folgender Versuch zeigt:

| | $t_4$ | $t_3$ | $t_2$ | $t_1$ |
|---|---|---|---|---|
| $11^h\ 44^m$ | 62,0° | 61,3° | 60,9° | 60,8° |

nachdem das Rührwerk in Gang gesetzt:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $11^h\ 45^m$ | 61,6° | 61,7° | 61,6° | 61,6° |

5. Die Viscositätsapparate hatten die von Hrn. Cohen[1]) angewandte Form. Die zwei Platinelektroden $E_1\ E_2$ (Fig. 6) an den Einschnürungsstellen der Gefässe waren aussen rechtwinklig nach oben gebogen und mit Glas so weit umschmolzen, dass zur Isolation der stromzuführenden Drähte vom umgebenden Quecksilber ein Kautschuckschlauch darüber geschoben werden konnte. Diese kurzen Schlauchstücke waren über enge Glasröhren gezogen, letztere isolierten die mit den Platinelektroden verlöteten Kupferdrähte $C_1$, $C_2$ vom Quecksilber und dem Compressionscylinder.

Da die Versuche in dem Temperaturintervall von 15° bis 100° C. ausgeführt wurden, so hätten bei Anwendung eines und desselben Apparates die Durchflusszeiten bei den niederen Temperaturen Stunden in Anspruch genommen. Es empfahl sich daher, jeweils zwei Apparate zu verwenden, einen mit weiterer Capillaren $d = 0,106$ mm für das Temperaturintervall 15—60° und einen zweiten mit $d = 0,100$ mm für das obere Temperatur-

1) E. Cohen. Wied. Ann. 45. p. 666. 1892.

ervall 60—100°. Bei der grossen erforderlichen Länge der pillaren (bis 40 cm) war es oft schwierig, gut calibrische Stücke ı passendem Querschnitt zu finden. Ich teile im Folgenden s Resultat einer Calibrirung einer solchen beliebigen Capilen mit, die zu den Versuchen verwendet wurde. Die Fadenıge betrug an den verschiedenen Stellen der Capillaren:

51,06, [51,15, 51,21, 51,21, 51,29, 51,37, 51,15, 51,14,] 51,40, 51,30, 51,21 mm.

6. Da bei der Bestimmung der Reibungscoefficienten nach r Methode der Strömung durch Capillaren bekanntlich Partikelen, die sich in der Capillaren absetzen, eine sehr grosse hlerquelle bilden, so ırde die grösste Sorgt auf Füllung der scositätsapparate mit bsolut staubfreiem asser verwendet. Es eschah folgenderıassen: Eine Glasgel $G$ (Fig. 6) von hinchender Wandstärke ır mit drei Stutzen rsehen, in den einen ır ein Thermometer $t$ ıgeschliffen, dessen ala von 20—100° sich sserhalb der Kugel fand; an den mittleı war ein durch den ashahn $h$ vom Innenum der Kugel aberrbares Schliffstück geschmolzen, das zum ıschluss der Viscosiısapparate diente; der

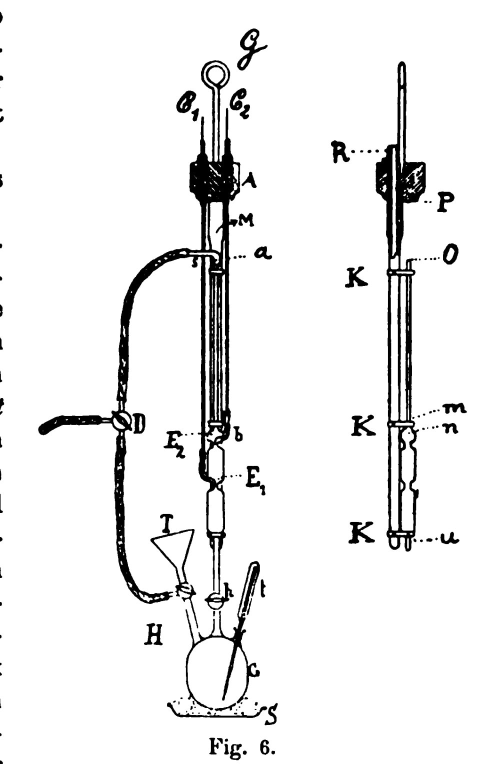


Fig. 6.

itte Stutzen trug einen kleinen Trichter $T$, der durch den Dreighahn $H$ von der Kugel abgeschaltet werden konnte. Bei tsprechender Stellung des Dreiweghahnes $D$ wurde durch den

Trichter destillirtes Wasser eingefüllt. In dem Trichter lag ein gehärtetes Filter, welches alle feinen Partikelchen des Wassers zurückhielt und auch seinerseits keine Fäserchen an das Filtrat abgab. Durch die Verbindung mit einer Bunsen'schen Wasserstrahlpumpe konnte das Wasser luftfrei gemacht werden; gleichzeitig wurde das Wasser erhitzt. Sämtliche Hähne und Schliffe waren selbstverständlich ungefettet. Da sie leicht mit Wasser in Berührung zu bringen waren, so hielten sie stets dicht. Am Ende der Capillaren bei $a$ wurde ein Schliffstück $s$ aufgesetzt, welches behufs Füllung des Viscositätsapparates durch den Dreiweghahn mit der Wasserstrahlpumpe verbunden wurde. Die Kugel $G$ stand auf einem Sandbad $S$. Es war so möglich, den Wasserfüllapparat mit seinem Schliff ohne Zwang an den senkrecht aufgehängten Reibungsapparat anzuschliessen. Diese Art der Füllung bot folgende wesentlichen Vorteile:

1. Der Apparat konnte mit reinem, destillirtem Wasser gefüllt werden, denn da weder Kork noch Gummi zur Verwendung gelangten, so blieb das Versuchswasser frei von diesbezüglichen Verunreinigungen.

2. Das Wasser gelangte luftfrei direct in den Viscositätsapparat; die Füllung des Apparates mit luftfreiem Wasser war unerlässlich, um das Ausscheiden von absorbirter Luft im Reibungsapparat bei den höheren Temperaturen zu vermeiden, ganz besonders bei solchen Apparaten, die ein verhältnismässig kleines Volumen zwischen den Elektroden $E_1$, $E_2$ einschlossen.

3. Das Vorwärmen des Wassers und hiermit des Reibungsapparates ist vorteilhaft, um den Apparat mit seinen eingeschmolzenen Elektroden beim Eintauchen in das heisse Wasserbad vor der Gefahr des Springens zu schützen.

Vor der definitiven Füllung mit dem Versuchswasser wurde der Apparat durch Hindurchsaugen von Wasser bez. Alkohol ausgespült. Es wurden so von vorhergehenden Versuchen hängen gebliebene Quecksilbertröpfchen entfernt. Nun wurde der Apparat in der gewöhnlichen Weise durch Hindurchsaugen von Salpetersäure, Wasser, Alkohol, Wasser gereinigt und hiermit die Capillare *gut* benetzt.

**Relative Bestimmungen.**

1. Durch ein Capillarrohr von der Länge $l$ und dem Halb-
sser $r$ fliesst unter dem constanten Druck $p$ in der Zeit $\tau$
ı Flüssigkeitsvolumen $v$ aus (Poiseuille)

$$v = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \frac{r^4}{l} \cdot p \,.\, \tau .$$

Der Reibungscoefficient $\eta$ ergiebt sich aus dieser Gleichung

$$\eta = \frac{\pi}{8} \frac{r^4 p}{l v} \tau .$$

Der Reibungscoefficient $\eta$ hängt jedoch noch in hohem
ıasse von der Temperatur ab, ferner auch von der Pressung;
loch ist letzterer Einfluss sehr gering, und muss man schon
hohen Drucken übergehen, um deutliche Wirkungen zu be-
mmen. Die Versuche waren nun so eingerichtet, dass

$$\frac{\pi r^4 p}{8 l v}$$

ıe annähernd constante Grösse war; setzen wir diesen Aus-
ıck gleich $c$, so bestehen folgende Beziehungen, wenn wir
t $t$ die Temperatur bezeichnen,

$$\eta = c \,.\, t ,$$

$$\eta = f(t).$$

Beim Uebergang von Atmosphärendruck zu hohen Drucken
ıdern sich nun alle Grössen $v$, $r$, $p$, $l$, mithin auch $c$; jedoch
igt eine genauere Berechnung, dass die Aenderung des Wertes $c$
ı vernachlässigen ist.[1]) Wir betrachten also $c$ für gewöhn-
:hen Druck und für hohe Drucke als constant. Bezeichnet $P$
e Pressung, so lässt sich der Reibungscoefficient darstellen als:

$$\eta_P = \varphi(t, P) = \tau_P \,.\, c ,$$

$$\eta_0 = \varphi(t, o) = \tau_0 \,.\, c ;$$

ieraus folgt:

$$\frac{\eta_P}{\eta_0} = \frac{\varphi_{(t\,P)}}{\varphi_{(t\,0)}} = \frac{\tau_P}{\tau_0} .$$

---

1) E. Cohen, Wied. Ann. 45. p. 670. 1892.

Die procentischen Aenderungen der Viscosität bei der Temperatur $t$ und dem Druckunterschiede $P$ sind dann dargestellt durch den Ausdruck:

$$\frac{\eta_P - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = \frac{\tau_P - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 .$$

Im allgemeinen richtete ich die Versuche so ein, dass bei gleicher Temperatur die Ausflusszeiten beobachtet wurden, zuerst bei gewöhnlichem Druck:

$$P = o, \quad \tau = \tau_0,$$
$$P = P, \quad \tau = \tau_P.$$

Ich führe als Beispiel einige Versuche an:

Versuche bei 70° C.

| Nr. | Druck $P$ | Temp. $t$ | Ausflusszeit $\tau$ |
|---|---|---|---|
| 62 | 0 Atm. | 70,15° C. | 1215,7 sec |
| 64 | 0 | 70,20 | 1214,3 |
| 61 | 400 | 70,10 | 1252,8 |
| 63 | 400 | 70,15 | 1251,0 |

Versuche bei 80° C.

| Nr. | Druck $P$ | Temp. $t$ | Ausflusszeit $\tau$ |
|---|---|---|---|
| 56 | 0 | 79,8 | 1067,8 |
| 57 | 0 | 79,9 | 1066,5 |
| 59 | 400 | 79,9 | 1103,6 |
| 60 | 400 | 79,9 | 1104,4 |

Nicht immer waren wie in den oben mitgeteilten Versuchen die Temperaturen bei gewöhnlichem Drucke und bei hohem Drucke einander gleich. Bei abweichenden Temperaturen wurden aus den Versuchen bei gewöhnlichem bez. bei hohem Drucke zwei mittlere Durchflusszeiten für zwei mittlere Temperaturen berechnet. Alsdann wurde die Ausflusszeit des Versuches bei gewöhnlichem Druck auf die Mitteltemperatur für hohen Druck reducirt. Zu dieser Reduction wurden die Tabellen von Landolt und Börnstein[1]) über die Abhängig-

1) Phys-Chem. Tabellen von H. Landolt u. R. Börnstein, p. 111-118. 1894.

; der Zähigkeit des Wassers von der Temperatur, ferner Resultate der Herren Rodger und Thorpe[1]) benutzt.

Als Beispiel mögen die Versuche bei 55—57° hier ihre le finden:

| Nr. | $P$ | $t$ | $\tau$ |
|---|---|---|---|
| 51 | 0 | 55,8 | 1512,1 |
| 52 | 0 | 55,7 | 1506,1 |
| 50 | 0 | 56,0 | 1495,2 |
| 48 | 0 | 56,2 | 1488,0 |
| 54 | 400 | 56,2 | 1527,8 |
| 53 | 400 | 56,6 | 1518,5 |
| 55 | 400 | 56,8 | 1514,6 |
| (51, 52, 50, 48) | 0 | 55,8 | 1500,8 |
| (54, 53, 55) | 400 | 56,5 | 1520,3 |
| (55, 52, 50, 48)* | 0 | 56,5 | 1484,0 |

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 2{,}5 \text{ Proc.}$$

2. Die Zeitmomente, in denen das Quecksilber im Vis- tätsapparat die Platindrähte $E_1$, $E_2$ an den Einschnürungs- len erreichte, vgl. Fig. 6, wurden durch n elektromagnetischen Doppelschreiber re- rirt. Anfangs wurde eine Halbsecunden- deluhr von Kutter (Stuttgart), später eine pp'sche Uhr mit Riefler'schem Pendel utzt. An beiden Uhren war zur Secunden- abe eine Contactvorrichtung[2]) angebracht, che auch bei den Uhren, die dem von rneck'schen Pendelapparat beigegeben den, in Anwendung kommt (vgl. Fig. 7). mag hier eine kurze Beschreibung folgen. Hebelchen $AB$ mit der Drehaxe $C$ liegt einem bei $A$ aufgelöteten Platinplättchen dem Platinstift $p$ der Stellschraube $S$. Es nämlich der eine Arm $BC$ ein kleines ergewicht gegenüber dem Arm $CA$, so- s das Plättchen $A$ gegen den Stift $p$ ge-

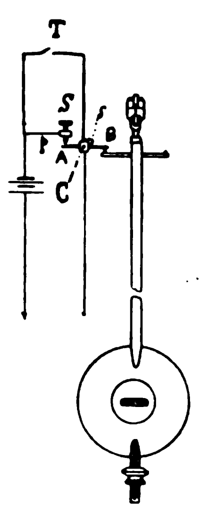


Fig. 7.

1) J. W. Rodger u. T. E. Thorpe, Phil. Trans. 185. A. II. p. 444 u. 1894.

2) K. R. Koch, Relative Schwermessungen, Zeitschr. f. Instrumentenk. p. 297. 1898.

drückt wird. Durch eine Spirale *s* aus sehr dünnem Kupferdraht steht das Contacthebelchen *A B* mit seinem Axenlager in guter metallischer Verbindung. Die Spirale ist an ihren beiden Enden mit Schräubchen befestigt. Von der Stellschraube führt ein Draht zu dem Pol einer constanten Stromquelle, deren anderer Pol durch ein zwischengeschaltetes Relais mit dem Axenlager leitend verbunden ist. Die Stellschraube *S* gestattet, die Lage des Contacthebels zu fixiren und sie wird so gestellt, dass das Pendel mit seinem Arm, kurz ehe es seinen Umkehrpunkt erreicht, das Contacthebelchen für kurze Zeit abhebt, mithin bei *p* den Relaisstromkreis unterbricht. Der Anker des Relais schliesst den einen Stromkreis des Doppelschreibers für kurze Zeit; auf dem mit gleichförmiger Geschwindigkeit sich bewegenden Papierstreifen entstehen in *gleichen* Abständen die Secundenpunkte.

Parallel der oben beschriebenen Contact- bez. Unterbrechungsvorrichtung der Uhr lag ein Taster *T*. Durch Niederdrücken dieses Tasters zu bestimmten notirten Uhrzeiten wurde der Relaisstromkreis durch das Pendel *nicht* unterbrochen, die entsprechenden Secundenpunkte auf dem Papierstreifen fielen aus; es war so die Uhrzeit auf den Papierstreifen übertragen. Ich möchte bemerken, dass Uhr und Doppelschreiber (Chronograph) nicht im gleichen Raum aufgestellt waren.

Der Taster, mit welchem der Beobachter z. B. bei Zeitbestimmungen mittels des Passageninstrumentes die Durchgänge des Sternes durch die Fäden der Fadenplatte auf dem Streifen markirt, wurde durch folgende Auslösungsvorrichtung ersetzt (Fig. 8). Ein Aluminiumpendel *A B* mit horizontal gelagerter Drehungsaxe *O* (zwei Stahlspitzen in trichterförmigen Glasnäpfchen)[1]) wird an seinem oberen Ende durch einen seitlich anliegenden Anker *a* eines Elektromagneten aus seiner Ruhelage entfernt gehalten. Bewegt sich der Anker durch Stromschluss nach oben, so schwingt das Pendel durch seine Ruhelage. Nach dem Passiren der letzteren wird es durch eine Feder *f* festgehalten. Das untere Pendelende *B*, ein

---

1) Bei Neuconstruction ein Pendel mit Schneide mit stromzuführender dünndrähtiger Spirale.

amalgamirter Platindraht, taucht beim Schwingen des Pendels in Quecksilber kurze Zeit unter; das Quecksilber befindet sich in einer Holzrinne $H$, die mittels einer Mikrometerschraube gehoben und gesenkt werden kann. Ist nun Pendel und Quecksilber in den Tasterstromkreis des Chronographen eingeschaltet (an Stelle des Tasters), so wird durch das Pendel bei $N$ der Strom *momentan* geschlossen. Auf dem Papierstreifen entsteht durch den *kurzen* Stromschluss ein Punkt.

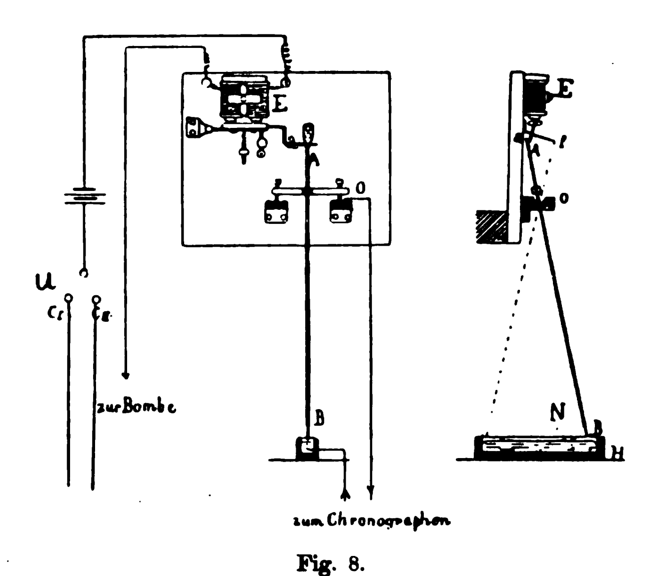



Fig. 8.

Der eine Pol eines galvanischen Elementes war mit dem Compressionscylinder und hierdurch mit dem Quecksilber leitend verbunden; von dem anderen Pol führte ein Draht zu dem Elektromagneten $E$ und weiterhin zu dem Umschalter $U$. Je nach der Stellung des Umschalters lag die obere bez. untere Platinelektrode des Viscositätsapparates am + Pol. Der Stromschluss in dem Elektromagneten $E$, dessen Anker $a$ das Pendel $AB$ auslöst, wird durch das Quecksilber bewirkt, wenn es in dem Viscositätsapparat die betreffende Elektrode berührt. Die Verzögerungen durch das Anziehen des Ankers, das Herabfallen des Pendels bis zur Berührung mit dem Quecksilber in der Holzrinne, die Bewegung des Morsestiftes waren bei

beiden Contacten an beiden Elektroden gleich gross; sie fallen mithin heraus, da es sich ja um die Differenz zweier Uhrzeiten handelt.

3. Bei der grossen Abhängigkeit des Reibungscoefficienten von der Temperatur (procentische Aenderung pro 1° C. bei 20° 2,4 Proc., bei 30° 1,9 Proc., bei 90° 0,8 Proc.) und bei dem zu erwartenden geringen Einfluss des Druckes führte ich, um die Temperatur im Innern des Viscositätsapparates möglichst genau zu erhalten, ein Thermoelement in den Druckraum ein und ich finde diese anfänglichen Versuche in Uebereinstimmung mit meinen späteren Versuchen, bei welchen die Temperatur möglichst constant gehalten und durch ein Quecksilberthermometer angegeben wurde. Das Thermoelement bestand aus einem 3 mm dicken Palladiumdraht und entsprechendem Eisendraht, die durch die Deckelscheibe *A* (Fig. 6) isolirt und dicht mit Vulkanfiber eingeführt waren. Beide Drähte waren an ihrem unteren Ende zusammengeschweisst; in der Nähe der Schweissstelle waren die Drähte mit Emailleglas (weisses Einschmelzeglas) umgeben. Die Spitze der Schweissstelle habe ich vorsichtig abgeschliffen, sodass die beiden Drähte mit metallischem Querschnitt aussen von dem Emaillemantel umgeben zu Tage traten. Jeder Draht war seiner ganzen Länge nach durch einen Gummischlauch isolirt, der einerseits über die Fibercylinderchen, andererseits über die emaillirten Drähte gezogen und mit Seide festgebunden war. Die Schweissstelle befand sich also im Innern des Druckcylinders und zwar an der Stelle, wo das Versuchswasser die Capillare verliess (bei *O* Fig. 6). Im Verlaufe der Versuche wurden jedoch ganz besonders durch die hohen Temperaturen und hohen Drucke die sonst gut isolirenden und vorzüglich dichtenden Vulkanfiberstücke infolge beträchtlicher Wasseraufnahme leitend; es gaben die Drähte einerseits (Pd, Fe), die Rotgussdeckelscheibe andererseits ($x\,\mathrm{Cu} + y\,\mathrm{Zn}$), getrennt durch die wasserhaltigen leitenden Fiberstücke Veranlassung zu elektromotorischen Kräften, welche die geringe elektromotorische Kraft des Thermoelementes weit übertrafen. Versuche, das hygroskopische Fiber durch andere Materialien zu ersetzen (Stabilit), scheiterten daran, dass die Dichtung nicht zu erreichen war. Sorgfältig emaillirte Drähte (in Gaggenau, Baden) einzuführen war eben-

falls, aus demselben Grunde wie oben, erfolglos. Alle Kittversuche schlugen fehl.

Um nun über die Temperatur im Innern des Compressionscylinders genaueren Aufschluss zu erhalten, schlug ich folgenden, auch von Hrn. Galopin[1]) benutzten Weg ein. Die eiserne Stange, an welcher der Viscositätsapparat befestigt war, wurde durch ein Mannesmannrohr *M* ersetzt; dasselbe war unten zusammengeschweisst, es wurde in die Deckelscheibe des Presscylinders eingeschraubt und eingelötet. Im Innern des Rohres befand sich Quecksilber. In dieses Rohr wurde ein in Zehntelgrade geteiltes Normalthermometer aus Jenenser Normalglas eingesenkt. Der Stiefel dieses Thermometers (vom Quecksilbergefäss bis zum unteren Scalaende reichend) war hinreichend lang; die Scala von 15$^0$ aufwärts ragte über den Rand des Bottichs heraus. Abgelesen wurde das Thermometer mit Fernrohr. An der betreffenden Stelle wurde das Rohr mit Glasolin behandelt, sodass die aus dem Wasserbad aufsteigenden Dämpfe sich an dem Thermometer nicht condensirten. Das Thermometer war ein Einschlussthermometer. Im Innern desselben waren an der Rückseite der Milchglasscala zwei Correctionsthermometer von 0$^0$ bis 100$^0$ (in ganze Grade eingeteilt) angebracht, sie waren zur Ermittelung der Correction des herausragenden Fadens bestimmt. Das Mannesmannrohr *M* (Fig. 6) diente gleichzeitig als Befestigungsstange für den Viscositätsapparat. Letzterer war am oberen Ende der Capillaren, an der Einmündungsstelle in die Gefässe und am Ansatzröhrchen *u* mit Stabilithohlcylindern an passenden eisernen Klemmen *K* befestigt, die ihrerseits an das Mannesmannrohr *M* angeschraubt waren. Nach einer Versuchsreihe wurde die Lötung am Mannesmannrohr rissig. In der Folge wurde das Mannesmannrohr durch einen gebohrten Flintenlauf, geliefert von der Gewehrfabrik Mauser in Oberndorf, ersetzt. Dieses Stahlrohr hatte oben eine Verdickung, sodass es möglich war, das eingeschraubte Rohr gegen die Deckelscheibe mit einem Bleiring abzudichten. Bei diesem Stahlrohr wurde keinerlei Undichtigkeit oder Deformation beobachtet.

---

1) Effets thermiques dus à la compression. Thèse présentée à la faculté des sciences de l'université de Genève par Paul Galopin (dans le laboratoire de M. Raoul Pictet). Genève, 1893.

Zunächst wurden nun bei verschiedenen Temperaturen Versuche über den Temperaturausgleich zwischen Wasserbad, Compressionscylinder, Versuchswasser, Quecksilber im Stahlrohr angestellt. Der ganze Apparat war so wie bei den Versuchen selbst zusammengestellt. In dem Viscositätsapparat war ein Eisenconstantanelement isolirt eingesetzt. Zur Isolation dienten dickwandige Paragummischläuche. Die Schweissstelle befand sich an der Stelle $n$ (Fig. 6), sodass also die Temperatur des Wassers unmittelbar vor dem Eintritt in die Capillare jeweils angegeben wurde. Ein zweites Thermoelement befand sich in dem Stahlrohr an der Stelle, wo bei den Versuchen das hochempfindliche Normalthermometer sich befand.

Da in der Nähe des physikalischen Institutes elektrische Strassenbahnen vorbeiführen, ausserdem das Rührwerk und der Ventilator durch je einen Elektromotor getrieben wurden und durch das Ingangsetzen der Versuche grosse Eisenmassen ihren Ort wechselten, so konnte für die Messung der elektromotorischen Kraft der Thermoelemente nur ein Deprez-d'Arsonvalgalvanometer in Betracht kommen. Von Vorteil war die grosse Empfindlichkeit und rasche Einstellung infolge der Dämpfung. Die Aichung der Thermoelemente ergab eine mit den Untersuchungen der Herren Dewar und Flemming[1] gut übereinstimmende Curve. Ein drittes Thermometer war durch eine Bohrung der Deckelscheibe in das Innere des Compressionscylinders eingeführt, ein viertes schwamm auf dem Wasserbad.

Ich gebe in Fig. 9 eine graphische Darstellung des Temperaturganges und bezeichne in folgender Weise die Temperaturen der Thermometer (bez. Thermoelemente).

$t_1$ Temperatur des Wassers im Reibungsapparat,
$t_2$ „ „ Quecksilbers im Stahlrohr,
$t_3$ „ „ „ „ Compressionscylinder,
$t_4$ „ „ Wassers im Wasserbad.

Die Abscissen geben die Zeiten, die Ordinaten die Temperaturen.

Es wurde ein regelrechter Versuch angestellt. Die Tem-

1) J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. **40.** p. 95. 1895.

tur im Wasserbad wird anfangs möglichst constant ge-
en. Wie der Curvenverlauf zeigt, giebt das Thermoelement
lem Stahlrohr erst ca. 27 m nach dem Einsenken des
arates eine Temperatur an, die mit der Temperatur des
uchswassers im Reibungsapparat übereinstimmt.[1]) Während
5 h 23 m durch Abstellen des Dampfes die Temperatur des
serbades sinkt, bleiben die beiden inneren Thermometer
ge der grossen Trägheit der sie umgebenden Medien zurück.

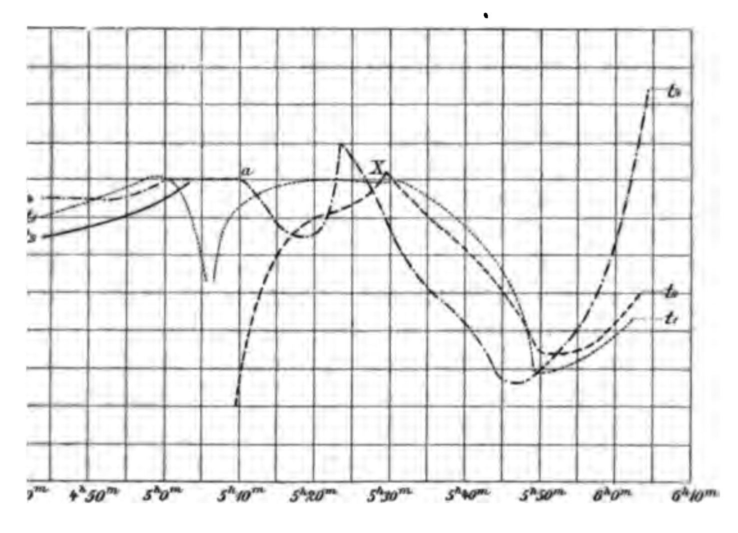



Fig. 9.

gleiche Erscheinung zeigt sich bei einer Temperatur-
gerung des Wasserbades; auch hier bleibt das innerste
rmometer (das Thermoelement im Reibungsapparat) am
esten zurück. Der Gleichgewichtszustand wird bei sich
ernder Wasserbadtemperatur überhaupt nicht erreicht.
bt die äussere Temperatur aber constant, so nähern sich
inneren Temperaturen der äusseren sehr langsam.

Die Reibungsversuche selbst wurden nun so eingerichtet,
s erst nach dem Ausgleich der Temperaturen der eigent-
e Versuch begann, vgl. Fig. 9 oben, Punkt $X$. Es wurde

1) Das Sinken der äusseren Wasserbadtemperatur bei $a$ (Fig. 9) mag
Zeitpunkt $X$ des Temperaturausgleiches etwas aufgeschoben haben.

also zunächst bei jedem Versuche möglichst constante Temperatur hergestellt, durch beständiges Rühren des Wassers und Reguliren des Dampfzuflusses.

Die Viscositätsapparate selbst waren so construirt, dass vom Eintauchen des Apparates in den Cylinder bis zum Eintritt des I. Contactes $^1/_2{}^h$ und mehr verfloss, ausserdem wurde der ganze Apparat an einem Handgriff *G* (Fig. 6) in das constant gehaltene Wasserbad hereingehängt, ebenso die 5 kg schwere Ueberwurfmutter etc., um das einmal erreichte Temperaturgleichgewicht nicht wesentlich mehr zu stören, sodass mithin die Versuche nach erfolgtem Temperaturausgleich stattfanden.

4. Es wurden im ganzen zwei Versuchsreihen ausgeführt, bei der einen[1]) erfolgte der Ausfluss unter Quecksilber, bei der anderen[2]) unter Wasser.

Im ersten Falle war der Ueberdruck gegeben durch die Abstände der Platinelektroden von dem Ende der Capillaren.

Im zweiten Falle durch die Abstände der Platinelektroden von den Niveauständen zur Zeit der eintretenden Contacte. Damit im letzteren Falle der Ausfluss bei gleichen[3]) Druckhöhen erfolgte, wurde bei den einzelnen Versuchen eine constante Quecksilbermenge angewendet; dieses war der Fall, wenn bei derselben Temperatur von Presscylinder und Quecksilber der Niveauabstand des Quecksilbers von einem bestimmten Punkt auf dem oberen Cylinderrand constant war. In dem vertical gestellten Presscylinder wurde dieser Abstand mittels eines Kathetometers in folgender Weise gemessen (Fig. 10):

Ein Ring *R* von Messing konnte auf den Cylinder aufgeschraubt werden. An diesen Ring wurde eine Zinkplatte *ZZ* zur Aufstellung des Kathetometers *K* durch Schrauben *S* befestigt. Der Kathetometerschlitten trug an Stelle des Fernrohres eine Messingstange, in welche an ihrem äusseren Ende ein hinreichend langer Eisenstab *E* mit feiner Spitze eingeschraubt wurde. Die Stellschrauben des Kathetometers standen auf Glasplättchen *g*, sodass das Kathetometer vom Compressions-

1) Versuchsreihe II.
2) Versuchsreihe I.
3) Bis auf eine Correction.

ylinder isolirt war. Kathetometer und Quecksilber waren in en Stromkreis eines galvanischen Elementes eingeschaltet, in em sich ein Galanoskop befand. [achdem das Kaметometer mit der ibelle senkrecht estellt war, wurde ie Eisenspitze auf ie blanke Stelle es Cylinderrandes ingestellt und der lonius abgelesen; benso wurde bei em Quecksilberiveau verfahren. Die jedesmalige Beührung liess sich urch die Bewegung der Galvanokopnadel feststellen. Die Differenz er Ablesungen erab den Höhenunterschied. Diese .rt, mittels elekrischer Contacte ie Niveautiefe des Quecksilbers im Cylinder zu bestimmen, bewährte sich sehr gut, wie aus folgenden Beobachtungen hervorgeht:

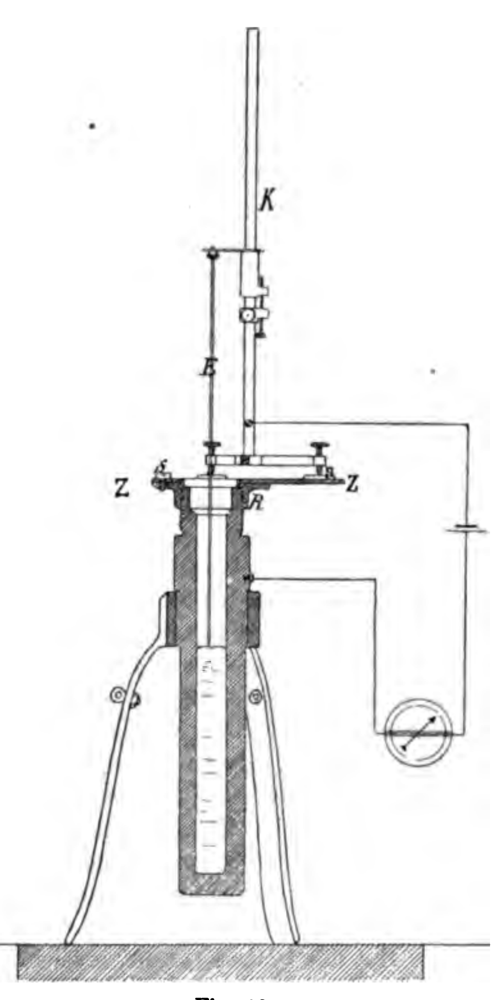



Fig. 10.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Einstellung auf den Cylinderrand | 195,20 | 195,16 | 195,16 |
| „ „ das Quecksilberniveau | 96,98 | 96,90 | 96,92 |
| Niveautiefe bei $t = 14{,}5^{\circ}$ C. | 98,22 | 98,26 | 98,24 |

Dass der Viscositätsapparat selbst keine Verschiebung erfahren hatte, stellte ich in folgender Weise fest. Vor und nach jedem Versuche wurde nämlich der Abstand des oberen, senkrecht abgeschliffenen Endes $O$ der Capillaren von der unteren Ebene $P$ der Deckelscheibe mittels Calibermaassstabes (Noniusablesung $^1/_{10}$ mm) gemessen. Nie wurde eine Verrückung des Apparates bei irgend einem der vielen Versuche beobachtet. Der Compressionscylinder und hiermit auch der Viscositätsapparat stand selbstverständlich bei allen Versuchen vertical; es liess sich das vermittelst des herausragenden Thermometer-Schutzrohres (bei $R$ aufgeschraubt, vgl. Fig. 6) leicht feststellen.

5. Gang eines Versuches bei 90°. Der (mit Dosenlibelle) vertical gestellte Presscylinder steht in dem Wasserbad von der Temperatur 20°. Es wird nun die Niveautiefe des Quecksilbers gemessen, ferner der Abstand des Capillarendes von der Deckelscheibe, um eine eventuelle Verschiebung des Apparates durch den hohen Druck nach dem Versuch ermitteln zu können.

Der Cylinder wird nach abgeschraubtem Ring $R$ mit Zinkplatte etwas gehoben, sodass der Cylinderrand höher steht, als das Ueberaich des Wasserbades. Das grosse Ventil $V$ zum Dampfeinlass wird geöffnet zum Erhitzen des Wasserbades. In das Wasserbad wird ein unten geschlossener Messingcylinder zum Vorwärmen des Viscositätsapparates mit destillirtem Wasser gefüllt eingesenkt, ebenso eine Kochflasche mit destillirtem Wasser zum Auffüllen des Compressionscylinders nach dem Eintauchen des Viscositätsapparates. Der gereinigte und mit heissem, destillirtem, absolut staubfreiem Wasser gefüllte, mit Schliffstücken oben und unten verschlossene Apparat wird, an seinem Handgriff $G$ getragen, in den Messingcylinder eingehängt. Hat das Wasserbad 80° erreicht, sodass Wasserdämpfe in das Arbeitszimmer entweichen, so setzt man zum Absaugen der Dämpfe den Ventilator in Gang. Ist die Versuchstemperatur 90° erreicht, so wird das grosse Ventil $V$ abgestellt und der Dampfzufluss durch das Ventil $V_2$ so regulirt, dass die Temperatur des Wasserbades constant blieb. Nachdem auch die Temperatur des Quecksilbers in der Bombe und im Messingcylinder die Wasserbadtemperatur erreicht, wird die

ı Cylinder vorhandene Wasserschicht (Condensationswasser) eine Quecksilberpipette mittels einer Bunsen'schen Wasserrahlpumpe abgesaugt. Es gelang stets einen absolut staubsien Quecksilberspiegel ohne irgend einen Quecksilberverlust ırzustellen. Das Innere des Cylinders, das Stahlrohr und e eisernen Klemmen zeigten im Verlauf der Versuche bei iheren Temperaturen eine schöne, blauschwarze Farbe (Eisenyduloxyd), sodass absolut kein Rost sich bildete.

Der Apparat wird zu notirter Uhrzeit eingetaucht, der ylinder mit Wasser aufgefüllt, und mittels der Cailletet'hen Pumpe die Luft aus dem Verbindungsrohr zwischen umpe und Cylinder ausgestossen. Nun wird die ebenfalls ı Wasserbad vorgewärmte Ueberwurfmutter aufgeschraubt, ıd mit den Schlüsseln und der Spannvorrichtung die Dichtung ırgestellt. Der Cylinder wird herabgelassen, senkrecht geellt, das Thermometer eingesenkt und mit einem Schutzrohr it Schlitz (zum Ablesen der Scala) umgeben. Von zwei zu rei Minuten werden die Temperaturen aussen im Wasserbad ıd innen im Stahlrohr abgelesen, und die Temperatur mögihst constant gehalten. Der Druck bleibt fast immer conant, nur in vereinzelten Fällen war ein Nachreguliren notendig. Das Rührwerk tritt in Thätigkeit. Man konnte nun is auf wenige Minuten den Eintritt des I. Contactes vorausrechnen; der Chronograph wird in Gang gesetzt und nach folgtem I. Contact die Uhrzeit mit dem Taster festgestellt.

Es handelt sich von jetzt ab um das Constanthalten der emperatur bis zum II. Contacte, der bis auf wenige Secunden ırausberechnet werden kann.

Aeusserst praktisch war die Anwendung des Chronographen anz abgesehen von der *genauen* Ermittelung der Contactiten), da der Beobachter mit der Bedienung der Apparate ıd dem Notiren der Ablesungen beschäftigt, unbekümmert n das Eintreten der Contacte arbeiten konnte, wenn der hronograph nur rechtzeitig eingeschaltet wurde.

### Versuche.

1. Ich teile im Folgenden aus der Versuchsreihe, die im 'intersemester 1898/99 ausgeführt wurde und 103 Versuche ıthält, einige beliebig herausgegriffene Versuche mit.

Versuche Nr. 38, 39, 40, 41, 42 bei 98°. Der Ausfluss erfolgte unter Wasser. Der Abstand des Capillarendes von der Deckelscheibe betrug vor und nach dem Versuche 104,0 mm. Die Niveautiefe war 215,8 mm.

$t_i$ sei die Temperatur im Stahlrohr,
$t_a$ „ „ „ „ Wasserbad.

Benutzt wurde die Hipp'sche Normaluhr mit Riefler'schem Pendel. Eine Correction wegen des Uhrganges wurde nicht angebracht, da dieselbe nur sehr gering war.

Zusammenstellung der Versuche Nr. 38, 39, 40, 41, 42.

| Nr. | Druck $P$ | Temperatur $t$ | Durchflusszeit $\tau$ |
|---|---|---|---|
| 39 | 0 Atm. | 97,70° C. | 867,23 sec |
| 38 | 0 | 97,80 | 866,47 |
| 40 | 0 | 97,85 | 866,03 |
| 41 | 400 | 97,7 | 903,0 |
| 42 | 396 | 98,0 | 901,5 |

Bildet man nun die Mittelwerte aus Temperatur und Durchflusszeit, so erhält man:

| Nr. | $P$ | $t$ | $\tau$ |
|---|---|---|---|
| (39, 38, 40)* | 0 Atm. | 97,78° C. | 866,58 sec |
| (41, 42) | 398 | 97,85 | 902,3 |

Es wurde nun zu der Mitteltemperatur der Versuche mit hohem Druck eine Durchflusszeit für den Druck $P = 0$ berechnet:

| Nr. | $P$ | $t$ | $\tau$ |
|---|---|---|---|
| (39, 38, 40)* | 0 Atm. | 97,85° C. | 866,0 sec |
| (41, 42) | 398 | 97,85 | 902,3 |

Die procentische Aenderung der Durchflusszeit (also auch des Reibungscoefficienten)[1]) beträgt in der Nähe von 98° bei einem Ueberdruck von 400 Atm. + 4,2 Proc. Die Viscosität wird also vergrössert.

Der Viscositätsapparat wurde neu montirt und bei nahezu derselben Temperatur die folgenden Versuchsresultate gewonnen. Die Druckhöhe war grösser als bei den vorhergehenden Versuchen.

1) Nur annähernd richtig, vgl. weiter unten.

| Nr. | *P* | *t* | τ |
|---|---|---|---|
| 44 | 0 Atm. | 97,6 ° C. | 871,2 sec |
| 43 | 0 | 97,7 | 871,0 |
| 45 | 400 | 97,6 | 906,2 |
| 46 | 400 | 97,7 | 909,3 |
| (44, 43) | 0 | 97,65 | 871,1 |
| (45, 46) | 400 | 97,65 | 907,7 |

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 4,2 \text{ Proc.}$$

Diese Versuche geben trotz ihrer geringen Anzahl eine inreichend gute Uebereinstimmung mit den vorhergehenden. a die Dichtungen des Verschlussstückes nur eine bestimmte nzahl von Versuchen, ca. 100 aushalten, so musste auf ein läufen der Versuche verzichtet werden.

Versuche bei 80° C.

| r. | *P* | *t* | τ |
|---|---|---|---|
| 6 | 0 Atm. | 79,8° C. | 1067,8 sec |
| 7 | 0 | 79,9 | 1066,5 |
| 9 | 400 | 79,9 | 1103,6 |
| 0 | 400 | 79,9 | 1104,4 |

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 3,4 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 70° C.

| r. | *P* | *t* | τ |
|---|---|---|---|
| 2 | 0 Atm. | 70,15° C. | 1215,7 sec |
| 4 | 0 | 70,20 | 1214,3 |
| 1 | 400 | 70,10 | 1252,8 |
| 3 | 400 | 70,15 | 1251,0 |

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 2,9 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 55—57° C.

| r. | *P* | *t* | τ |
|---|---|---|---|
| 1 | 0 Atm. | 55,8° C. | 1512,1 sec |
| 2 | 0 | 55,7 | 1506,1 |
| ) | 0 | 56,0 | 1495,2 |
| 3 | 0 | 56,2 | 1488,0 |
| 4 | 400 | 56,2 | 1527,8 |
| 3 | 400 | 56,6 | 1518,5 |
| 5 | 400 | 56,8 | 1514,6 |

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 2,5 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 61° C.

| Nr. | *P* | *t* | τ |
|---|---|---|---|
| 87 | 0 Atm. | 60,72° C. | 1058,5 sec |
| 90 | 0 | 60,78 | 1056,3 |
| 89 | 0 | 60,87 | 1056,0 |
| 88 | 0 | 61,09 | 1051,5 |
| 86 | 500 | 60,61 | 1091,2 |
| 85 | 500 | 60,86 | 1089,5 |

$$\frac{\tau_{500} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 3,2 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 40—41° C.

| Nr. | *P* | *t* | τ |
|---|---|---|---|
| 66 | 0 Atm. | 40,45° C. | 1492 sec |
| 67 | 0 | 40,55 | 1491 |
| 68 | 400 | 40,5 | 1508 |
| 69 | 400 | 40,6 | 1510 |

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 1,3 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 31° C.

| Nr. | *P* | *t* | τ |
|---|---|---|---|
| 72 | 0 Atm. | 30,80° C. | 1813,0 sec |
| 70 | 0 | 30,90 | 1809,5 |
| 74 | 400 | 30,80 | 1817,6 |
| 71 | 400 | 30,94 | 1811,6 |

$$\frac{\tau_{400} - \tau^0}{\tau_0} \cdot 100 = + 0,2_2 \text{ Proc.}$$

**Versuche bei 20° C.**

| Nr. | $P$ | $t$ | $\tau$ | Nr. | $P$ | $t$ | $\tau$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 82 | 0 Atm. | 19,96° C. | 2323,7 sec | 76 | 400 Atm. | 20,19° C. | 2292,0 sec |
| 77 | 0 | 20,18 | 2313,6 | 84 | 400 | 20,20 | 2293,6 |
| [78 | 0 | 20,20 | 2325] | 81 | 400 | 20,21 | 2295,6 |
| 79 | 0 | 20,24 | 2310,0 | 80 | 400 | 20,26 | 2289,2 |
| 75 | 400 | 20,17 | 2292,6 | 83 | 400 | 20,49 | 2281,8 |

Bei dem Versuche Nr. 78 wurde vor und nach dem Versuch ein winziges Partikelchen an der Capillareninnenwand beobachtet. Wie zu erwarten, wurde deshalb eine zu grosse Durchflusszeit gefunden, nämlich 2325 sec statt 2312,4 sec berechnet aus den Versuchen 77 und 79 durch lineare Interpolation.

Der Versuch wurde selbstverständlich verworfen.

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = -0,8 \text{ Proc.}$$

Im Folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der Werte der procentischen Aenderungen der Durchflusszeiten bei Ausfluss unter Wasser:

| Temperatur | $\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100$ |
|---|---|
| 97,7° C. | + 4,2 |
| 79,9 | + 3,4 |
| 70,1 | + 2,9 |
| 56,5 | + 2,5 |
| 40,6 | + 1,8 |
| 30,9 | + 0,2 |
| 20,3 | − 0,8 |

In Fig. 11 sind die Grössen

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100$$

als Ordinaten, die Temperaturen als Abscissen aufgetragen. Trotz der sehr geringen Anzahl von Versuchen zeigt die Curve I einen stetigen Verlauf.

Diese Curve giebt uns nun, da der Ausfluss unter Wasser erfolgte, nur die procentischen Aenderungen der *Durchfluss-*

n in Abhängigkeit von der Temperatur für den Druck-
rschied von 400 Atm. In der Poiseuille'schen Gleichung

$$\eta = \frac{\pi}{8}\,\frac{r^4 p}{v\,l}\cdot\tau$$

len jedoch alle Grössen *r*, *v*, *l*, *p* durch die hohen Pres-
en modificirt und wie Hr. Röntgen[1]) zeigte, fällt die
:känderung am meisten ins Gewicht. Die hierdurch be-

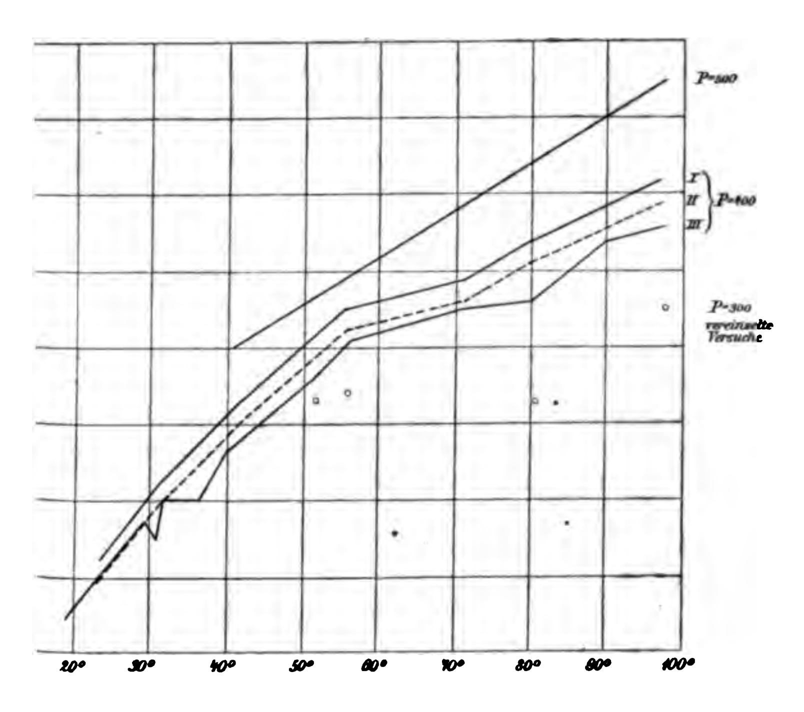



Fig. 11.

te Depression des Quecksilberniveaus ist in erster Linie
ıgt durch die Compression des Quecksilbers, ausserdem
h die Deformation des Presscylinders, des Stahlrohres und
Viscositätsapparates.

---

1) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 22. p. 516. 1884.

Setzen wir in der Poiseuille'schen Gleichung den Ausdruck

$$\frac{\pi}{8}\,\frac{r^4}{v\,l}\,\text{const.} = k,$$

so erhalten wir, wenn $p, p^1$ die Druckunterschiede bezeichnen bei gewöhnlichem bez. hohem Drucke, für die Viscositätscoefficienten $\eta_0$ und $\eta_P$ folgende Ausdrücke:

$$(1) \qquad \eta_0 = k \,.\, p \,.\, \tau_0,$$

$$(2) \qquad \eta_P = k \,.\, p^1 \,.\, \tau_P.$$

Die Abnahme des Druckunterschiedes, welcher das Fliessen des Wassers durch die Capillare bewirkt, sei $\Delta p$; dann ist

$$p^1 = p - \Delta p,$$

aus (1) und (2) folgt

$$\frac{\eta_P}{\eta_0} = \frac{p^1}{p}\cdot\frac{\tau_P}{\tau_0} = \left(1 - \frac{\Delta p}{p}\right)\frac{\tau_P}{\tau_0},$$

$$\frac{\eta_P - \eta_0}{\eta_0}\cdot 100 = \frac{\tau_P - \tau_0}{\tau_0}\cdot\left(1 - \frac{\Delta p}{p}\right)\cdot 100.$$

Um die procentischen Aenderungen der Viscosität durch die hohen Drucke zu erhalten, haben wir an den mitgeteilten entsprechenden Werten für die Ausflusszeiten eine Correction anzubringen, deren Betrag sich annähernd berechnen lässt. Wie ersichtlich, werden die Werte für

$$\frac{\eta_P - \eta_0}{\eta_0}\cdot 100$$

kleiner als die für

$$\frac{\tau_p - \tau_0}{\tau_0}\cdot 100$$

oben angegebenen.

Bezeichnet $\varkappa$ die Compressibilität des Quecksilbers, $v$ das Volumen desselben bei $t^0$, $q$ die Niveauoberfläche des Hg bei eingetauchtem Apparat, $d\,h_1$ die Tieferlegung des Niveaus durch die Drucksteigerung $d\,P$, $d\,v$ die entsprechende Volumenverminderung, so gelten folgende Beziehungen:

$$(1) \qquad d\,v = \varkappa \,.\, v \,.\, d\,P,$$

$$(2) \qquad d\,v = q \,.\, d\,h_1,$$

somit

$$d\,h_1 = \varkappa\cdot v\cdot\frac{d\,P}{q}\,.$$

ınserem Falle war

= 780 cm³, $q = 16,3$ cm², $dP = 400$ kg/cm²,

3,9 × $10^{-7}$ [1]) [2]) wird $dh_1 = 0,74$ mm.

› Berechnung der Deformationen von Cylinder und : ergiebt ein weiteres Sinken des Hg um $dh_2 = 0,3$ mm. len Versuchen eine mittlere Druckhöhe von 33 cm an- wurde, so ist die Druckhöhenänderung 0,3 Proc.; ıbringende Correction mithin gering; es soll hier auf ıaue Auswertung der Correction nicht eingegangen da weiter unten einige Versuche, die Depression $h_1 + dh_2$ experimentell zu bestimmen, beschrieben

Beim Ausfluss unter Quecksilber fällt diese Correction :h teile im Folgenden Versuche mit, welche nach dieser erhalten wurden.

Versuche bei 50° C.

| Druck $P$ | Temperatur $t$ | Ausflusszeit $\tau$ |
|---|---|---|
| 0 Atm. | 50,95° C. | 1174,8 sec |
| 0 | 50,97 | 1168 |
| 300 | 51,57 | 1176,3 |
| 300 | 51,70 | 1168,5 |
| 400 | 51,0 | 1187 |
| 400 | 51,2 | 1193 |
| 400 | 52,0 | 1211 |

$\frac{- \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 1,3$ Proc., $\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 1,6$ Proc.

Versuche bei 40—41° C.

| | $t$ | $\tau$ | Nr. | $P$ | $t$ | $\tau$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| m. | 40,00° C. | 1415,0 sec | 14 | 400 Atm. | 40,47° C. | 1415,5 sec |
| | 40,06 | 1415,7 | 13 | 400 | 40,52 | 1413,3 |
| | 40,20 | 1411,1 | 16 | 500 | 40,67 | 1411,3 |
| | 40,30 | 1413 | 15 | 500 | 40,83 | 1440,0 |

$\frac{- \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 0,7$ Proc., $\frac{\tau_{500} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 2,0$ Proc.

. H. Amagat, Ann. de chim. et phys. 11. p. 520. 1877.
. Amaury u. Descamps, Compt. rend. 68. p. 1564. 1869.
. Cohen, Wied. Ann. 45. p. 670. 1892.

Versuche bei 36° C.

| Nr. | $P$ | $t$ | $\tau$ |
|---|---|---|---|
| 20 | 0 Atm. | 36,0 ° C. | 1530,6 sec |
| 19 | 400 | 35,94 | 1531,8 |

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = \pm\, 0{,}0 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 30—31° C.

| Nr. | $P$ | $t$ | $\tau$ |
|---|---|---|---|
| 22 | 0 Atm. | 30,23° C. | 1715 sec |
| 21 | 0 | 30,29 | 1713 |
| 23 | 400 | 30,3 | 1703 |
| 24 | 400 | 30,47 | 1712 |
| 25 | 400 | 30,53 | 1708 |
| 26 | 400 | 30,58 | 1700 |

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = -\, 0{,}5 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 31° C.

| Nr. | $P$ | $t$ | $\tau$ |
|---|---|---|---|
| 29 | 400 Atm. | 31,30° C. | 1676 sec |
| 27 | 0 | 31,50 | 1671 |
| 28 | 400 | 31,60 | 1664 |

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = \pm\, 0{,}0 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 33° C.

| Nr. | $P$ | $t$ | $\tau$ |
|---|---|---|---|
| 31 | 0 Atm. | 32,83° C. | 1641 sec |
| 32 | 0 | 32,92 | 1614 |
| 35 | 0 | 32,92 | 1618 |
| 30 | 400 | 32,80 | 1624,6 |
| 33 | 400 | 32,90 | 1624,4 |

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = \pm\, 0{,}0 \text{ Proc.}$$

**Es folge hier eine Zusammenstellung der procentischen Aenderungen der Reibungscoefficienten für obige Versuchsreihe; bei Ausfluss unter Quecksilber sind sie durch die procentischen Aenderungen der Durchflusszeiten gegeben.**

| Temperatur | $\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100$ |
|---|---|
| 30,5° C. | − 0,5 |
| 31,5 | ± 0,0 |
| 32,9 | ± 0,0 |
| 36,0 | ± 0,0 |
| 40,3 | + 0,7 |
| 51 | + 1,6 |

Aus obigen Versuchen folgt mit Sicherheit, dass die Viscosität des Wassers bei einer Temperatur zwischen 30° und 40° durch den Druck von 400 Atm. nicht geändert wird, oberhalb dieser Temperatur wird der Reibungscoefficient beim Uebergang zu hohen Drucken grösser, unterhalb dieser Temperatur kleiner. ($T$ sei die Temperatur für den Fall, dass $\eta_{400} = \eta_0$ wird.

Die Methode des Ausflusses unter Hg giebt als Fehler der Mittelwerte für die Versuche bei 30° ± 0,53 Proc. Hr.

Cohen findet bei seinen Versuchen ebenfalls ± 0,5 Proc. Nun ändert sich aber die Grösse

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100$$

in dem Temperaturintervall 30—40° nur um 1 Proc., mithin bedingt ein Fehler von ± 0,5 Proc. die grosse Unsicherheit in der Lage der Temperatur $T$. Obgleich über 100 Versuche nach der Methode des Ausflusses unter Quecksilber angestellt wurden, gelang es nicht, eine stetige Curve zu erhalten, wie bei der Methode des Ausflusses unter Wasser.

Ich führe noch einige Versuche bei Ausfluss unter Wasser an.

Versuche bei 18° C.

| Nr. | $P$ | $t$ | $\tau$ |
|---|---|---|---|
| 3 | 0 Atm. | 17,87° C. | 3630,0 sec |
| 4 | 0 | 18,05 | 3617,0 |
| 5 | 0 | 18,24 | 3602,4 |
| 2 | 400 | 18,07 | 3558,0 |
| 1 | 400 | 18,10 | 3555,0 |

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = -1,6 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 29° C.

| Nr. | $P$ | $t$ | $\tau$ |
|---|---|---|---|
| 9 | 0 Atm. | 28,84° C. | 2827 sec |
| 8 | 0 | 29,75 | 2762 |
| 6 | 400 | 29,16 | 2796 |
| 7 | 400 | 29,45 | 2774 |

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = -0,3 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 55—57° C.

| Nr. | $P$ | $t$ | $\tau$ |
|---|---|---|---|
| 16 | 0 Atm. | 55,5° C. | 1340 sec |
| 17 | 0 | 56,7 | 1314 |
| 14 | 300 | 56,2 | 1344 |
| 13 | 350 | 55,4 | 1369 |
| 15 | 400 | 56,5 | 1347 |
| (16, 17) | 0 | 56,1 | 1327 |
| (14)* | 0 | 56,2 | 1325 |
| (13)* | 0 | 55,4 | 1341 |
| (15)* | 0 | 56,5 | 1319 |

$$\frac{\eta_{300} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = 1,4 \text{ Proc.}, \quad \frac{\eta_{350} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = 2,1 \text{ Proc.},$$

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = 2,1 \text{ Proc.}$$

Mit der Annahme, dass sich für geringe Druckunterschiede die procentische Aenderung der Viscosität proportional den Drucken ändert, kann man die obigen Werte für 300 bez. 350 reduciren auf 400 und erhält alsdann

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = 2{,}4 \text{ bez. } 1{,}9 \text{ Proc.,}$$

mithin als Mittelwert 2,1 Proc. in Uebereinstimmung mit dem direct ermittelten Werte aus Versuch Nr. 15. Diese nicht ganz einwurfsfreie Art der Berechnung wurde ausnahmsweise nur in diesem Falle angewandt, um die fünf Versuche Nr. 13 bis 17 nicht unberücksichtigt zu lassen.

Versuche bei 70—71° C.

| Nr. | $P$ | $t$ | $\tau$ |
|---|---|---|---|
| 22 | 0 Atm. | 70,4° C. | 1076 sec |
| 20 | 0 | 70,6 | 1078 |
| 21 | 0 | 71,0 | 1075 |
| 19 | 300 | 70,3 | 1113 |
| 23 | 400 | 70,0 | 1107 |
| 18 | 400 | 70,4 | 1113 |
| 25 | 400 | 70,6 | 1102 |
| 24 | 400 | 70,9 | 1103 |

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = + 2{,}5 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 79—80° C.

| Nr. | $P$ | $t$ | $\tau$ |
|---|---|---|---|
| 30 | 0 Atm. | 79,4° C. | 1554 sec |
| 26 | 0 | 79,4 | 1568 |
| 31 | 0 | 79,5 | 1556 |
| 34 | 0 | 80,0 | 1554 |
| 35 | 0 | 80,1 | 1548 |
| 27 | 400 | 79,5 | 1598 |
| 33 | 400 | 79,5 | 1592 |
| 32 | 400 | 79,8 | 1594 |

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = + 2{,}6 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 80—81° C.

| Nr. | $P$ | $t$ | $\tau$ |
|---|---|---|---|
| 78 | 0 Atm. | 80,8° C. | 1541 sec |
| 74 | 0 | 80,8 | 1535 |
| 77 | 0 | 80,9 | 1512 |
| 72 | 300 | 80,3 | 1549 |
| 75 | 300 | 80,9 | 1541 |
| 76 | 300 | 80,9 | 1564 |
| 73 fehlt | | | |

$$\frac{\eta_{300} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = + 1{,}3 \text{ Proc.}$$

**Versuche bei 90—91° C.**

| $P$ | $t$ | $\tau$ |
|---|---|---|
| 0 Atm. | 89,5° C. | 1365 sec |
| 0 | 89,9 | 1357 |
| 0 | 89,9 | 1375 |
| 0 | 90,1 | 1358 |
| 0 | 90,2 | 1357 |
| 0 | 90,3 | 1368 |
| 0 | 90,3 | 1359 |
| 0 | 90,3 | 1352 |
| 0 | 90,5 | 1349 |
| 0 | 90,8 | 1343 |
| 0 | 90,9 | 1348 |
| 400 | 89,5 | 1411 |
| 400 | 90,1 | 1409 |
| 400 | 90,2 | 1407 |
| 400 | 90,3 | 1403 |
| 400 | 90,5 | 1399 |
| 400 | 91,0 | 1390 |

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = + 3,4 \text{ Proc.}$$

**Versuche bei 97—98° C.**

| Nr. | $P$ | $t$ | $\tau$ |
|---|---|---|---|
| 57 | 0 Atm. | 97,2° C. | 1247 sec |
| 55 | 0 | 97,3 | 1246 |
| 56 | 0 | 97,3 | 1244 |
| 58 | 0 | 97,4 | 1242 |
| 59 | 0 | 97,7 | 1240 |
| 60 | 0 | 98,4 | 1234 |
| 68 | 0 | 98,8 | 1227 |
| 69 | 0 | 98,8 | 1227 |
| 71 | 300 | 97,8 | 1273 |
| 70 | 400 | 98,3 | 1278 |
| 61 | 400 | 98,3 | 1277 |
| 63 | 400 | 98,4 | 1279 |
| 64 | 400 | 98,4 | 1276 |
| 66 | 400 | 98,6 | 1272 |
| 67 | 400 | 98,6 | 1272 |
| 62 | 400 | 98,2 | 1305 |

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = + 3,6 \text{ Proc.}$$

**Zusammenstellung der Werte $\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100$, bei Ausfluss unter Hg.**

| Temperatur | $\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100$ | Temperatur | $\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100$ |
|---|---|---|---|
| 98,4 | + 3,6 | 36,0 | ± 0,0 |
| 90,3 | + 3,4 | 32,9 | ± 0,0 |
| 79,6 | + 2,6 | 31,5 | ± 0,0 |
| 70,5 | + 2,5 | 30,5 | − 0,5 |
| 56,5 | + 2,1 | 29,3 | − 0,3 |
| 51,4 | + 1,6 | 18,1 | − 1,6 |
| 40,8 | + 0,7 | | |

3. Vergleicht man die Werte der vorstehenden Tabelle t den entsprechenden auf p. 622 gegebenen, so findet man, ss die Methode des Ausflusses unter Wasser grössere Werte fert. Dieses rührt von der oben erwähnten Depression des ecksilberniveaus her. Es wurde nun direct experimentell Correction der Druckhöhenänderung zu bestimmen gesucht. geschah dies durch Bestimmung der Hebung des Viscositätsparates hinsichtlich des Quecksilberniveaus in folgender Weise:

Oberhalb des Hg-Niveaus bei eingetauchtem Apparat waren dem Stahlrohr mittels einer eisernen Klemmvorrichtung rch Stabilit vom Stahlrohr isolirt zwei Nadeln $N_1$, $N_2$ be-

festigt (Fig. 1). Die Nadelspitzen befanden sich in verschiedener Höhe, sie waren bei eingesenktem Apparat im Quecksilber untergetaucht. Die Nadeln waren mit den Kupferdrähten in metallischer Verbindung. Der Viscositätsapparat war abmontirt, da die Volumverminderung seiner Glasmasse durch die Compression zu vernachlässigen ist gegenüber der Volumverminderung der Quecksilbermasse. Von den Kupferdrähten führten zwei Drähte über einen Umschalter $^2{}_3{}^1$ zu einem galvanischen Element $E$ und einem Galvanoskop $G$ und zurück zum Cylinder. Wurde nun Druck mittels Glycerin (um ein Oxydiren der Nadelspitzen zu vermeiden) in dem Presscylinder hergestellt, so verliess bei einem bestimmten Drucke das Quecksilber zuerst die oberste Spitze, der Stromkreis wurde unterbrochen; das Galvanoskop zeigte die Unterbrechung an. Nachdem durch den Umschalter in der Stellung 23 der Stromkreis wieder geschlossen war, wurde bei weiterer Drucksteigerung durch das sinkende Quecksilberniveau der Stromkreis an der Nadelspitze $N_2$ unterbrochen. Selbstverständlich wurde der Temperaturausgleich zwischen innen und aussen abgewartet, da die Drucksteigerung von einer Temperaturerhöhung begleitet ist. Der Presscylinder stand senkrecht (mit Dosenlibelle eingestellt), und hiermit die untere Ebene der Deckelscheibe horizontal, also parallel dem Quecksilberniveau. Gemessen wurden nun die senkrechten Abstände der Nadelspitzen von der Deckelscheibe. Es ergab sich aus mehreren Bestimmungen als Verticalabstand der Spitzen 0,40 mm. Die erste Spitze wurde vom Quecksilber bei 90 Atm. verlassen, die zweite bei 250 Atm. Bei einem anderen Versuche waren die entsprechenden Drucke 65 bez. 235 Atm. Eine Druckzunahme von 160 bez. 170 Atm. bewirkt ein Sinken des Quecksilbers um 0,40 mm. Hieraus ergiebt sich für 400 Atm. bei der angewandten Quecksilbermenge von 750 cm³ eine Depression des Quecksilberniveaus von 1 mm. Bei der angewandten mittleren Druckhöhe von ca. 33 cm wird die Druckhöhe unter dem Druck von 400 Atm. um 0,3 Proc. verringert, mithin die Ausflusszeit entsprechend vergrössert. Der Ueberdruck $p$ ist gegeben durch das Product $h\,(s - \sigma)$, wenn $s$ und $\sigma$ die specifischen Gewichte des Quecksilbers bez. des Wassers bezeichnen, $h$ sei die mittlere Druckhöhe. Bezeichnet $\varkappa$ und $\lambda$ die Compressibilitätscoefficienten

von Quecksilber bez. Wasser, $dh$ die experimentell ermittelte Niveausenkung (herrührend von der Compression des Hg und den Deformationen des Cylinders), $dL$ die Kürzung des Viscositätsapparates ($L$ gemessen vom Capillarende bis zur Mitte des Gefässes zwischen den Elektroden), so wird, wenn $p$, $p^1$ die Ueberdrucke bei $P = 0$ und $P = P$ bezeichnen,

$$p^1 = h^1 \, (s^1 - \sigma^1) \quad \Big| \quad h^1 = h - dh - dL$$
$$p = h \, (s - \sigma)$$

$$\frac{p^1}{p} = \left(1 - \frac{dh + dL}{h}\right) \left(1 + \frac{s\varkappa - \sigma\lambda}{s - \sigma} P\right)$$
$$= 1 - \frac{dh}{h} - \frac{dL}{h} + \frac{s\varkappa - \sigma\lambda}{s - \sigma} P.$$

Mit $h = L = 330$ mm wird nach der Elasticitätstheorie $dL = 0{,}1$ mm; $dh$ ist nach meinen Bestimmungen 1 mm. Mit den Werten $\varkappa = 39 \times 10^{-7}$ und $\lambda = 40{,}1 \times 10^{-6}$ wird

$$\frac{s\varkappa - \sigma\lambda}{s - \sigma} P = 0{,}0004, \quad \frac{dL}{h} = 0{,}0003.$$

Somit fallen die kleinen Grössen

$$\frac{dL}{h} \quad \text{und} \quad \frac{s\varkappa - \sigma\lambda}{s - \sigma} P$$

weg, und man erhält für den Ausfluss unter Wasser

$$\frac{p^1}{p} = \left(1 - \frac{dh}{h}\right) = 1 - 0{,}003;$$

(bei Ausfluss unter Hg wird $dh = 0$, somit $p^1 = p$) beim Ausfluss unter Wasser wird hiernach die Druckhöhe durch die Drucksteigerung um 0,3 Proc. verringert, infolge dessen ergiebt sich eine um denselben Betrag zu grosse Durchflusszeit. Es geben also die um 0,3 Proc. verminderten Werte

$$\frac{\tau_P - \tau_0}{\tau_0} 100$$

die wahren procentischen Aenderungen der Viscosität durch den Einfluss des Druckes. Dieses Resultat zeigt sich in Uebereinstimmung mit der p. 625 mitgeteilten Berechnung aus der Compression des Quecksilbers und den Deformationen von Cylinder und Stahlrohr. In der That nähern sich die Werte

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} 100 \text{ (Curve I, Fig. 11)}$$

bei Ausfluss unter Wasser nach Anbringen der Correction (Curve II, Fig. 11) den Werten

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} 100 \text{ (Curve III, Fig. 11).}$$

Das Wasser besitzt also in der Nähe von 32° einen kritischen Punkt hinsichtlich der Viscosität, d. h. bei Wasser von 32° ist der Reibungscoefficient vollständig unabhängig von der Pressung, unter welcher dasselbe steht. (Minimum der specifischen Wärme bei ca. 30°?)

Im Folgenden fasse ich die Resultate der Untersuchung zusammen.

1. In Uebereinstimmung mit den Herren v. Röntgen, Warburg und Sachs, und Cohen finde ich, dass die Viscosität des Wassers durch Druck bis zu Temperaturen von ca. 32° C. verringert wird.

2. Solange die Viscosität unter dem Einfluss des Druckes verringert wird, nimmt der Einfluss des Druckes mit steigender Temperatur ab; bei derselben Temperatur ist die Verringerung um so grösser, je höher die angewandten Drucke sind. Meine Versuche bestätigen die von Hrn. Cohen gefundene Gesetzmässigkeit.

3. Während bisher ein Minimum der Viscosität des Wassers nicht gefunden wurde, habe ich nachgewiesen, dass in der Nähe von 32° der Reibungscoefficient durch eine Drucksteigerung von 400 Atm. nicht geändert wird.

4. Oberhalb dieser Temperatur wird die Viscosität durch den Druck von 400 Atm. vergrössert, unterhalb derselben verringert. Man hatte bisher nur eine Verringerung der Viscosität durch Druck gefunden.

5. Die Zunahme der procentischen Aenderung der Viscosität oberhalb des kritischen Zustandes (ca. 32° bei dem Druck von 400 Atm.) ist bei constantem Druck um so grösser, je höher die Temperatur. Sie beträgt in der Nähe von 100° bei 400 Atm. ca. 4 Proc.

6. Bei höheren Temperaturen ist die Zunahme der Viscosität bei derselben Temperatur um so grösser, je höher der Druck ist (gültig für das Druckintervall 300—500 Atm.).

Zum Schluss möchte ich Hrn. Professor Dr. K. R. Koch für die Anregung zu der vorliegenden Untersuchung und seine mannigfachen Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

Stuttgart, Physik. Institut der Technischen Hochschule,
März 1901.

(Eingegangen 27. März 1901.)

---

✓

## 7. *Photographie der ultraroten Spectren der Alkalimetalle;*
## *von Hans Lehmann.*

(Hierzu Taf. II, Figg. 1—12.)

(Auszug aus der Freiburger Dissertation.)

---

### Einleitung.

§ 1. Gerade vor 100 Jahren sind die ultraroten Strahlen von dem Astronomen William Herschel im Sonnenspectrum entdeckt worden. Aber erst nach der Schöpfung der Spectralanalyse durch Kirchhoff und Bunsen haben Forscher Untersuchungen über die ultraroten Emissionsspectren glühender Metalldämpfe angestellt. Den Anfang damit machten H. Becquerel und Abney. Ersterer beobachtete mit Hülfe seiner phosphorographischen Methode ultrarote Emissionsspectren einer Reihe von Metallen.[1]) Die äussersten von ihm nachgewiesenen Linien besitzen eine Wellenlänge von 1360 $\mu\mu$. Die Methode Becquerel's ermöglicht jedoch keine Trennung von Doppellinien. Diese Trennung gelang dagegen Abney durch Photographie mit seinen besonders präparirten Bromsilberplatten.[2]) Dieser Forscher fand aber nur einige Linien weniger Elemente. Die grösste von ihm im Emissionsspectrum erreichte Wellenlänge beträgt 866 $\mu\mu$. Später haben auch andere Forscher ultrarote Emissionsspectra zu photographiren versucht. So bediente sich Hr. Runge[3]) nach H. W. Vogel's Methode optisch sensibilisirter Platten, mit denen er das rote Argonspectrum bis 801 $\mu\mu$ photographiren konnte.

Eine andere Methode zur Untersuchung ultraroter Spectren ist die des Bolometers. Mit diesem Instrument untersuchte Snow[4]) die ultraroten Spectren der Alkalien. Bei allen Alkalien fand er jedoch fast dieselben Linien.

---

1) H. Becquerel, Ann. de chim. et phys. 30. p. 5. 1883.

2) W. Abney, Phil. mag. 7. p. 313. 1879; Proc. Roy. Soc. 32. p. 447. 1881.

3) C. Runge, Astrophys. Journ. 9. p. 281. 1899.

4) B. W. Snow, Wied. Ann. 47. p. 208. 1892.

In neuester Zeit untersuchte E. P. Lewis[1]) einige ultrarote Spectren mit Hülfe des Radiomikrometers, mit dem er Wellenlängen bis 1500 $\mu\mu$ nachweisen konnte. Lewis hat aber von den Alkalien Rubidium und Cäsium, von den Erdalkalien Baryum nicht untersucht, und doch ist die genaue Kenntnis der ultraroten Spectren gerade genannter Alkalien von Interesse, weil nach der von den Herren Kayser und Runge erkannten Gesetzmässigkeit im Ultrarot noch viele Linien zu erwarten sind.

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, die Lücken in den ultraroten Bogenspectren der Alkalien und Erdalkalien auszufüllen.

Zur Untersuchung dieser Spectren bediente ich mich der photographischen Methode.

### Photochemischer Teil.

§ 2. Bei der Photographie der weniger brechbaren Strahlen kommt zunächst das Verfahren von Abney[2]) in Betracht, mit dem dieser Forscher in der Fixirung des ultraroten Sonnenspectrums grossen Erfolg hatte. Da mir jedoch die Herstellung der Platten nach Abney nicht gelang, so wandte ich sowohl das Alizarinblaubisulfit als auch das Cyanin als Sensibilisatoren an, und ich konnte mich überzeugen, dass das nach besonderem Recept präparirte Cyanin dasselbe wie Abney's Verfahren leistet.

Die Herstellungsweise meiner Alizarinblaubisulfit-[3])Nigrosinplatten, die ich bereits an früherer Stelle beschrieben habe[4]), ist folgende:

| | |
|---|---|
| Alizarinblaubisulfit (1 : 500) . . | 2 ccm |
| Nigrosin (wasserlöslich 1 : 500) . | 1 „ |
| Ammoniak (spec. Gew. 0,91) . . | 1 „ |
| Destillirtes Wasser . . . . . | 100 „ |
| Silbernitrat (1 : 40) . . . . . | 5 Tropfen |

1) E. P. Lewis, Astrophys. Journ. 2. p. 17, 106. 1895.

2) W. Abney, Phil. Trans. 2. p. 653. 1880.

3) Mit Alizarinblaubisulfit photographirt Higgs, Proc. Roy. Soc. 49. p. 345. 1891, das Sonnenspectrum bis 840 $\mu\mu$, und Hr. G. Eberhard, Photographische Correspondenz 1895, bis 820 $\mu\mu$.

4) H. Lehmann, Archiv für wissenschaftliche Photographie 2. p. 216. Nov. 1900.

In dieser Lösung werden zwei hochempfindliche Bromsilbergelatineplatten vom Format $6 \times 9$ cm 4—5 Minuten gebadet. Die Haltbarkeit dieser Platten beträgt höchstens 4 Tage. Ihr Sensibilisationsgebiet reicht bis 920 $\mu\mu$, bei langer Belichtung fällt es allmählich bis 1000 $\mu\mu$ ab. Die Empfindlichkeit für dieses äusserste Gebiet wird ganz besonders dadurch gesteigert, dass man die Farbstoffe vor der Verwendung umkrystallisirt und sie dann vor jeder Lichtwirkung schützt.

§ 3. Die definitiven Versuche wurden jedoch mit Platten ausgeführt, die nach Burbank's[1]) Recept sensibilisirt waren. Dieses Recept wurde in folgender Weise angewandt:

1 g Cyanin wird 30—40 Minuten lang vorsichtig in einem Dampfbade erhitzt in Verbindung mit 30 g Chloralhydrat und 120 ccm Wasser. Die ganze Mischung wird heftig geschüttelt. Dann werden 8 g Chininsulfat unter Erwärmen in etwa 60 ccm Methylalkohol gelöst. 30 ccm starken Ammoniakwassers werden vorsichtig der obigen Cyaninlösung zugesetzt; unter heftiger Gasentwickelung wird Chloroform frei und Cyanin in löslicher Form an den Wänden des Gefässes abgeschieden. Nach dem Absitzen des Cyanins decantirt man die überstehende Flüssigkeit vorsichtig. Darauf wird das Cyanin in etwa 100 ccm Methylalkohol gelöst. Die Chininsulfatlösung wird hinzugefügt und dem Ganzen so lange Methylalkohol zugesetzt, bis die Mischung etwa 250 ccm beträgt.

Diese Lösung bildet die Ausgangslösung und wird ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen in vollständiger Dunkelheit aufbewahrt.

Erst in allerneuester Zeit sind über den Burbank'schen Process eingehende Untersuchungen angestellt worden[2]): Hiernach ist der Cyanin ein jodwasserstoffsaures Salz von unbekannter Constitution, aus dem durch Zusatz von Ammoniak die Base abgeschieden wird. Das Wichtigste an dem Process ist die abgeschiedene Base, der Zusatz von Chininsulfat ist überflüssig; denn die Abscheidung der Base durch Kalilauge und Lösung in Methylalkohol ohne Zusatz von Chininsulfat liefert einen Sensibilisator von denselben Eigenschaften.

1) **Burbank**, Phil. mag. (5) **26.** p. 391—393. 1888.

2) **G. Meyer**, Physik. Zeitschr. **2.** p. 6—7. 1900.

Die Bereitung des Bades geschah folgendermaassen:

| | |
|---|---|
| Destillirtes Wasser . . . . . . . . | 160 ccm |
| Cyaninlösung nach Burbank . . . . | 1 „ |
| Ammoniak (spec. Gew. 0,91) . . . . | 1 „ |
| Silbernitrat (1 : 40)[1]) . . . . . . . | 5 Tropfen. |

In dieser Lösung, welche vor dem Gebrauch stark geschüttelt wird, werden unter Bewegung der Schale zwei Platten vom Format 6 × 9 cm 4—5 Minuten lang gebadet. Das Trocknen der Platten geschah in einem lichtdichten Behälter, auf dessen Boden ein Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure stand.

Der Burbank'sche Sensibilisator ist sehr lichtempfindlich. Stellt man die noch ungebrauchte Badelösung in einem Glasgefäss in die Sonne, so ist die intensiv blaue Lösung nach 5 Minuten vollständig farblos.

Zur Sensibilisation wurden Momentplatten von Schleussner oder Lumière verwandt.

Die Empfindlichkeit der gebadeten Platten wurde im Sonnenspectrum geprüft, und es hat sich gezeigt, dass diese Burbank'schen Platten für alle Strahlen vom Ultraviolett bis weit ins Ultrarot empfindlich sind, bis auf ein schwaches Minimum zwischen *b* und *F*.[2]) Durch Zusatz von Uranin oder Fluoresceïn kann man aber dieses Minimum verkleinern, da diese Farbstoffe für genannte Stelle des Spectrums sensibilisirend wirken.[3])

Während man mit den so präparirten Platten das ganze Beugungsspectrum der Sonne vom Ultraviolett bis *C* ohne Gelbscheibe, die man zu diesem Zweck bei anderen Sensibilisatoren anwenden muss, noch bei Momentbelichtung erhält[2]), nimmt von *C* an die Empfindlichkeit merklich ab, sodass zur Fixirung der Wellenlänge von etwa 1 $\mu$[4]) die Belichtungszeit von 2 Stunden nötig ist.[5])

1) Der Zusatz von Silbernitrat erhöht nach Untersuchungen von Eder die Empfindlichkeit.

2) Vgl. Taf. II, Fig. 7.

3) Einmalige Versuche haben ergeben, dass der Zusatz anderer Farbstoffe, z. B. Eosin oder Alizarinblaubisulfit, die Wirkung des Burbank'schen Sensibilisators vernichten.

4) Vgl. Taf. II, Figg. 9—12.

5) Versuche haben gezeigt, dass der Burbank'sche Sensibilisator im prismatischen Spectrum nach einer Belichtung von 15 Minuten bis gegen 1200 $\mu\mu$ zu reichen scheint.

§ 4. Die Entwickelung geschah meist mit dem gebräuch-
ıen Eisenoxalat, unter Zusatz von 4 ccm Bromkalium (1 : 10)
50 ccm Entwickeler, um Schleier zu vermeiden. — Ganz
onders schöne Resultate aber erzielt man bei Anwendung
Glycinstandentwickelers, den man als 80—100fache Ver-
ınung des üblichen breiigen Glycinentwickelers erhält, und
in dieser Verdünnung etwa 1 Stunde, auf 10° abgekühlt,
wirken soll. Dieser Entwickeler hat die vortrefflichen Eigen-
ıaften, glasklare Platten zu liefern, die Contraste auszu-
ichen und feine Strichzeichnungen gut wiederzugeben.
ch hier wurde aus obigem Grunde die gleiche Menge Brom-
ium zugesetzt.

Auch die Entwickelung muss in vollständigem Dunkel ge-
ehen, wobei dieser Standentwickeler vorteilhaft ist, den man
h einiger Uebung vollständig sich selbst überlassen kann.
Das Fixiren wurde in der üblichen Weise mit unter-
wefligsaurem Natron vorgenommen.

### Lichtquelle.

§ 5. Zur Darstellung der Emissionsspectren wurden die
ze der betreffenden Metalle im galvanischen Bogen verdampft.
dem Zwecke wurde eine Lampe construirt, bei welcher die
izontalen Kohlen durch Handschrauben horizontal regulirt
den konnten. Der Kasten der Bogenlampe, an dessen
nden sich der Metalldampf condensirte, sowie alle übrigen
e der Lampe wurden nach jedem Versuch sorgfältig gereinigt.

§ 6. Die galvanischen Dochtkohlen besassen beide einen
chmesser von 11 mm. Der 1 mm starke Docht wurde
ch eine 3 mm weite Bohrung vollständig entfernt. Diese
ırung diente zur Aufnahme der reinen Salze der zu unter-
ıenden Metalle. Die Salze, meist Chloride, oft auch Car-
ate, wurden ausser Chlorrubidium und Chlorcäsium in
zellantiegeln entwässert und pulverisirt. Das Füllen der
ılen und Feststampfen der Salze geschah mit Instrumenten,
aus dem Eisen hergestellt waren, dessen Spectrum als
gleichsspectrum benutzt und das auch im Ultrarot unter-
ht wurde.[1])

1) Die Resultate dieser Untersuchung werden an anderer Stelle
zeteilt.

Jede Kohle wurde in einem verschlossenen Reagenzrohr aufbewahrt. Die reine, noch nicht mit Salz gefüllte, ausgebohrte Kohle zeigte stets nur die kurzen Kohlebanden bis 820 $\mu\mu$ sowie die Kaliumdoppellinie bei 770 $\mu\mu$, welche Linie bei sämtlichen Versuchen mit auftrat, genau so wie im sichtbaren Spectrum die *D*-Linie. Selbst bei einer Belichtung von über 1 Stunde (die Expositionszeit der ultraroten Emissionsspectren betrug meist 20—45 Minuten) erschien ausser den genannten keine einzige Linie. Uebrigens verdrängte dichter Dampf im Bogen die Kohlebanden vollständig. Die benutzte Accumulatorenbatterie besass eine Spannung von 72 Volt. Die Bogenlänge betrug 3—4 mm und wurde durch Einschalten von Widerständen und Reguliren der Kohlenabstände möglichst constant gehalten.

§ 7. Eine Linse entwarf auf dem Spalt des Spectralapparates das verkleinerte Bild des Bogens. Hierbei erlaubt der horizontal brennende Bogen nach Lockyer's „Methode der langen und kurzen Linien" einen Schluss auf die Temperaturverhältnisse der Spectrallinien.[1]) Ferner laufen bei Anwendung dieser Methode die Spectrallinien auf den Photographien in Spitzen aus[1]), sodass die Genauigkeit der Ausmessung wesentlich gesteigert wird.

### Strahlenfilter und Spectralapparat.

§ 8. Die ultraroten Spectren wurden mit einem Gitter erzeugt. Um das bei den Untersuchungen benutzte Normalspectrum von den sich über dieses lagernden Spectren höherer Ordnung zu trennen, mussten entsprechende Filter angewandt werden, und zwar musste die Abblendung der schädlichen Strahlen um so sorgfältiger erfolgen, weil die nach Burbank präparirten Platten für Strahlen aller Wellenlängen empfindlich sind.

Hierbei können nun im allgemeinen zwei Wege eingeschlagen werden: Trennung der Strahlen durch Absorption oder durch Dispersion.

In vorliegender Arbeit sind zunächst absorbirende Medien angewendet worden.

---

1) Beispiele hierfür vgl. Taf. II, Figg. 1—6.

Ein Filter, das Ultrarot gut durchlässt, ist eine concentrirte Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure. Diese Lösung absorbirt bekanntlich vom Ultraviolett an alle Strahlen bis etwa zur Wellenlänge 520 $\mu\mu$, sodass es mit Hülfe dieses Filters möglich ist, das ultrarote Spectrum I. Ordnung bis zur Wellenlänge 1000 $\mu\mu$ zu untersuchen. War es nötig, das sichtbare Spectrum noch weiter abzuschneiden, so wurde eine Combination obiger ziemlich verdünnter Lösung mit einer verdünnten Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff als zu diesem Zweck sehr brauchbar befunden. Dabei muss die Jodlösung allein noch Violett durchlassen. Die Dicke der Filterschichten betrug höchstens 1 cm.

Mit concentrirter Jodlösung wurden keine guten Resultate erzielt, ebensowenig mit Kupferüberfangglas, besonders wenn letzteres noch mit Kobalt gefärbt war. Besser eignete sich als Filter für Ultrarot Goldglas.[1])

Die definitiven Versuche wurden jedoch mit Filtern der erwähnten Art ausgeführt. Denn die absorbirenden Medien lassen noch soviel vom sichtbaren Rot durch, dass dieses bei Spectren, die viel von dieser Lichtgattung besitzen, während der langen Exposition für Ultrarot verschleiernd einwirkt, weil es beim Passiren der Glasteile und spiegelnden Flächen diffus zerstreut wird.

§ 9. Die völlige Beseitigung dieses diffusen Lichtes gelingt aber auf dem von H. v. Helmholtz[2]) angegebenen Wege. Nach dieser Methode wird das zu untersuchende Licht durch Prisma und Linse zu einem Spectrum ausgebreitet, aus dem ein beweglicher Spalt die gewünschten Wellenlängen ausblendet. Da nun ein Prisma, wenn weisses Licht durch dasselbe hindurchgeht, diffuses Licht aller Wellenlängen nach allen Richtungen hin aussendet, so wird der Spalt ausser von dem aus-

---

1) Als geeignetes Filter wurde auch eine 0,25 mm dicke Ebonitschicht befunden. Nach Untersuchungen Abney's (Phil. mag. 11. p. 466. 1881) besitzt Ebonit bei 900 $\mu\mu$ das Maximum seiner Durchlässigkeit. Wegen seiner inhomogenen Structur liefert es jedoch unscharfe Spectren; daher wurde es zur Untersuchung der Emissionsspectren nicht benutzt. Das Sonnenspectrum konnte mit Leichtigkeit bis 1000 $\mu\mu$ durch eine solche Ebonitplatte photographirt werden. (Vgl. Taf. II, Fig. 12.)

2) H. v. Helmholtz, Physiol. Optik p. 303. 1896.

geblendeten Licht auch noch von Licht aller Wellenlängen durchsetzt. Durch Anwendung eines zweiten Prismas kann man aber das schädliche diffuse Licht von dem zu untersuchenden vollkommen trennen, denn das schädliche Licht ist jetzt zu schwach, um auch das zweite Prisma zum Aussenden diffusen Lichtes zu veranlassen.

Nach diesem Princip wurde auch für vorliegende Arbeit ein Apparat construirt, den ich im Folgenden immer kurz mit „Prismenfilter" bezeichnen werde.

Der Strahlengang in diesem Prismenfilter[1]) wird durch Fig. 1 veranschaulicht.

Die Concentrationslinse $L_1$ entwarf ein Bild des Bogens auf dem Spalt $S_1$, der von der Linse $L_2$ um ihre doppelte Brennweite, 24 cm, entfernt war. Durch das Prisma $P_1$ wurden die Strahlen auf dem Spalt $S_2$ zu einem Spectrum ausgebreitet, das etwa 9 mm lang war. Das Prisma $P_2$ stand auf einem Metallteller, der nach Art der Spectrometerteller mit einer conischen Axe auf dem Stativ des Filters drehbar befestigt war. Um dieselbe Axe, aber unabhängig von ihr, war das mit schwarzem Sametpapier innen ausgelegte Rohr, welches an seinen Enden Spalt $S_1$ und Linse $L_2$ enthielt, mittels eines Armes drehbar angebracht, sodass die Axe dieses Rohres immer nach der Drehungsaxe des Tellers hinzielte.

Das durch den Spalt $S_2$ dringende, schädliche diffuse Licht wurde nun durch eine der erwähnten Anordnung symmetrische Combination von Prisma $P_2$ und Linse $L_3$ abgelenkt, sodass es immer neben, niemals auf den Spalt $S_3$ des Spectralapparates fallen konnte. Die Symmetrieebene des gesamten Apparates, der auf ein und demselben Stativ angebracht war, wird durch die Spaltebene $S_2$ gebildet. In dem Rohre, in welchem der Spalt $S_2$ sass, war vor $S_2$ oben eine Oeffnung angebracht, durch welche die Einstellung des Spectrums auf $S_2$ beobachtet wurde, die durch Verschieben des Spaltes $S_1$ bewerkstelligt werden konnte. Die Stellung und Weite des Spaltes $S_2$, welcher bestimmte Wellenlängen durchliess, wurde empirisch ermittelt.

$L_1$, $L_2$ und $L_3$ waren gewöhnliche biconvexe Linsen. Ihre Brennweiten und Durchmesser waren so gewählt, dass die

1) Dieser Apparat wurde von dem Feinmechaniker Hrn. **Elbs** in Freiburg i. B. angefertigt.

**trahlenkegel** sowohl die Linsen $L_2$ und $L_3$ als auch die Colli-**matorlinse** $L_4$ des Spectralapparates vollständig ausfüllten.

Die Prismen $P_1$ und $P_2$ waren beide in jeder Beziehung **ollkommen** gleich, da sie aus einem Glasprisma durch einen

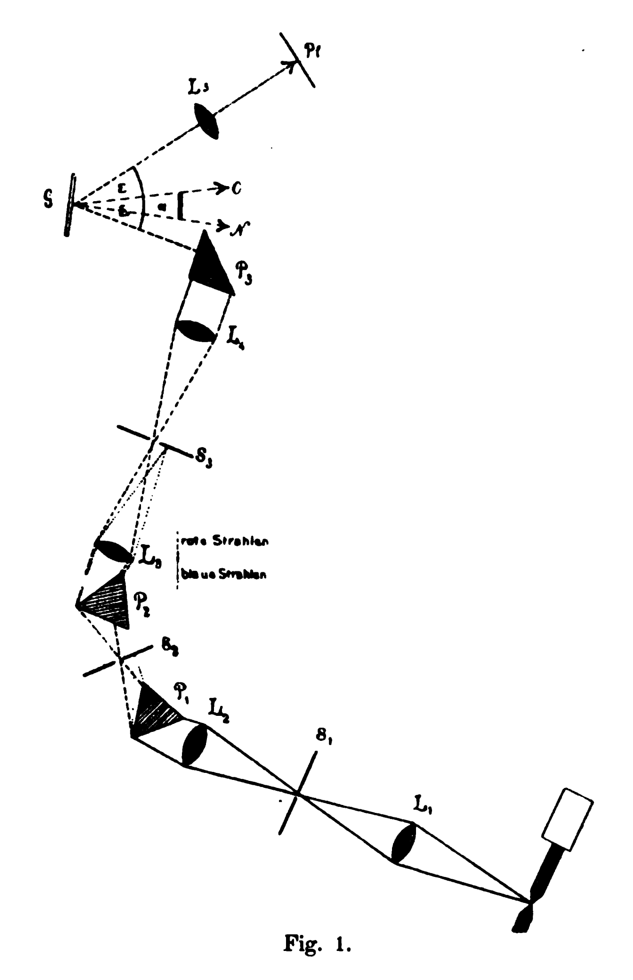



Fig. 1.

**chnitt senkrecht** zur brechenden Kante erhalten wurden. **er Versuch, sie durch** entsprechende Steinsalzprismen wegen **r grösseren Durchs**ichtigkeit derselben für ultrarotes Licht **t ersetzen, scheiterte** leider gänzlich, da das zweite Prisma **h sehr stark** diffuses Licht aussandte. Steinsalz

ist also ein zu trübes Medium, um als Prismenfilter dieser Art Anwendung zu finden, wahrscheinlich infolge von Einschlüssen. Während der Versuche wurden die Prismen durch passende Behälter aus schwarzer Pappe bedeckt, um das Eindringen von schädlichem Licht zu verhindern. Ausserdem wurde der ganze Apparat mit einem schwarzen Tuch überdeckt.

Dieses Prismenfilter erzeugte nun auf dem Spalt $S_2$ des Spectralapparates ein Bild des Spaltes $S_1$, in dem nur Strahlen der Wellenlängen enthalten waren, die durch den Spalt $S_2$ hindurchgelassen wurden. Hierbei konnten die einzelnen Spectralgebiete ohne Aenderung der sonstigen Versuchsanordnungen des Prismenfilters lediglich durch Bewegung des Spaltes $S_2$ auf den Spalt des Spectralapparates gebracht werden.

Die Anwendung des Prismenfilters geschah in der Minimumstellung der Prismen für Rot, die durch Drehen der Teller und der äusseren Rohre erhalten wurde.

§ 10. Das Beugungsspectrum des mit beschriebenem Apparate filtrirten Lichtes wurde nun mit Hülfe des „kleinen Gitterspectralapparates“ [1]) aus der optisch-astronomischen Werkstätte von C. A. Steinheil Söhne in München photographirt.

Dieser Apparat wurde mit seinen drei Fussschrauben auf einen beweglichen Arm gesetzt, dessen Drehungsaxe genau im Spalt $S_3$ lag. Eine geringe Drehung dieses Armes brachte dann jedesmal den Spectralapparat in die empirisch ermittelte Richtung der roten oder blauen Strahlen.

Der Strahlengang in dem Spectralapparat wird durch Fig. 1 dargestellt. Durch den Spalt $S_3$ dringt das Licht ein und wird durch die Linse $L_4$ parallel gemacht. Das totalreflectirende Prisma $P_3$, welches den Zweck hat, die Beobachtungsrichtung bequem zu legen, wirft den Strahl auf das Rowland'sche Plangitter $G$. Ein photographisches Objectiv $L_5$ [2]) entwirft dann auf der photographischen Platte $Pl$ ein Bild der Spectren.

In der Cassette, die dem Apparat beigegeben war, wurde vor der photographischen Platte ein geschwärztes Stück Blech

1) H. Olsen, Zeitschr. für Instrumentenk. 18. p. 280. 1898; H. Lehmann, l. c. 20. p. 193—204. 1900.

2) Ein Gruppen-Antiplanet von Steinheil.

mit horizontalem Schlitz von der Breite des halben Spectrums angebracht. Durch Verschieben des Schlitzes um seine eigene Breite in der Richtung der Spectrallinien wurde die Exposition eines Vergleichsspectrums über dem zu untersuchenden ermöglicht. Durch Versuche mit ein und demselben Spectrum überzeugte ich mich, dass durch diese Verschiebung die relative Lage dieses Spectrums nicht im geringsten beeinflusst wurde.

Die verschiedenen Wellenlängen wurden durch eine einzige Bewegung am Apparat, durch Drehung des Gitters, an die Stelle $Pl$ gebracht. Es bleibt also Einfalls- und Beobachtungsrichtung constant gegeneinander. Die $O$-Lage ist dadurch definirt, dass die Gitternormale $N$ diesen constanten Winkel $2\varepsilon$ halbirt. Es erscheint dann in $Pl$, im Fadenkreuz des Fernrohrs, das mit der Camera ausgewechselt werden konnte, das Hauptbild. Für eine beliebige Stellung $\alpha$ der Gitternormalen $N$ gilt nun für die dazu gehörige in $Pl$ beobachtete Wellenlänge nach Lippich[1]):

$$m\lambda = \varkappa \sin\alpha,$$

worin $m$ die Ordnungszahl des Spectrums und $\varkappa$ eine Constante bedeutet, die sich berechnet aus

$$\varkappa = 2b\cos\varepsilon,$$

worin $b$ die Gitterbreite ist, welche nach Angabe des Verfertigers $586^{-1}$ mm betrug. Der Winkel $\varepsilon$ berechnet sich dann zu 17°.

Die Spectren der verschiedenen Ordnungen waren verschieden lichtstark. Am besten wurde das Spectrum I. Ordnung befunden, für welches nach Fig. 1 die Gitternormale $N$ mit der Einfallsrichtung nahezu coincidirt, sodass $\alpha = \varepsilon$ wird. Diese Gitterstellung bietet noch den Vorteil, dass alle Spectren nahezu vollkommene Normalität besitzen.

§ 11. Da nun bei den endgültigen Versuchen auf ein und derselben Platte das ultrarote Spectrum I. Ordnung und das darüber lagernde blaue Spectrum II. Ordnung bei derselben Versuchsanordnung scharf erscheinen mussten, so wurde durch Verschieben des Objectives der Camera empirisch als

---

1) Lippich, Zeitschr. f. Instrumentenk. 4. p. 4. 1884.

mittlere Einstellung die Bildfläche für das sichtbare Rot gesucht. Dies geschah mit Hülfe eines Mikroskopes von 20facher Vergrösserung, das auf das Korn der feinkörnigen Mattscheibe eingestellt wurde. Zur besseren Beobachtung des Spectrums wurde dann die Mattscheibe entfernt. Das photographische Objectiv war nun so corrigirt, dass bei dieser mittleren Einstellung auch das übrige sichtbare Spectrum bis etwa 380 $\mu\mu$ scharf erschien.

Nach Untersuchungen des Hrn. Rubens[1]) „tritt mangelhafte Chromasie von Linsensystemen erst bei 1400 $\mu\mu$ schädlich auf, da die Dispersionscurven von Flintgläsern im Ultrarot nahezu geradlinig verlaufen, aber doch noch stets in demselben Sinne gekrümmt bleiben, während in den Dispersionscurven der Cronengläser bei ungefähr 1400 $\mu\mu$ Inflectionspunkte eintreten, mithin der Sinn der Krümmung wechselt". Diese Grenze von 1400 $\mu\mu$ wurde in vorliegender Untersuchung nicht erreicht. Da nun die Dispersionscurve der Gläser in dem untersuchten Spectralgebiet nahezu geradlinig verläuft, so macht sich bei der kurzen Brennweite des Objectives (18 cm) eine Focusdifferenz im Ultrarot nicht bemerkbar.

Experimentell wurde diese Thatsache nach der Methode von J. Hartmann[2]) geprüft. Direct vor dem Objectiv wurde eine Blende aus schwarzem Papier angebracht, aus welcher parallel zur Spaltrichtung des Spectralapparates zwei rechteckige Oeffnungen von 2 mm Breite und etwa 16 mm Länge im Abstand von 12 mm ausgeschnitten waren. Durch diese Blende wurden bei voller Ausnutzung der Collimatorlinie die einzelnen Spectralgebiete von Linienspectren photographirt. Wenn nun bei dieser Anordnung die photographische Platte nicht im Focus *a* (Fig. 2) einer einfachen Spectrallinie steht, sondern etwa in *b* oder *c*, so wird die Linie auf der Platte doppelt erscheinen. Aus dem Abstande dieser beiden Linien und aus der Verschiebung des Objectives der Camera würde sich dann der Focus der betreffenden Wellenlänge genau ermitteln lassen.

Die Versuche haben nun gezeigt, dass bei der erwähnten

---

1) H. Rubens, Wied. Ann. **45.** p. 255. 1892.

2) J. Hartmann, Zeitschr. f. Instrumentenk. **20.** p. 51. 1900.

mittleren Einstellung weder die ultraroten Spectrallinien I. Ordnung noch die darüberliegenden blauen II. Ordnung doppelt erschienen. Hierbei wurde für Ultrarot das linienreiche Baryumspectrum, für Blau das Eisenspectrum angewandt, wobei jedesmal mit Hülfe der auf p. 642, Zeile 2 von unten beschriebenen Schiebecassette dasselbe Spectrum ohne die Hartmann'sche

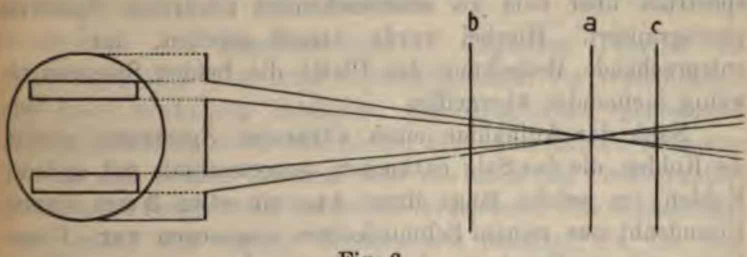



Fig. 2.

Blende darüber photographirt wurde, um eventuelle Verdoppelungen der Linien mit Sicherheit erkennen zu können. Eine Verschiebung des Objectives aus der mittleren Einstellung liess aber sofort Verdoppelungen erscheinen.

Somit kann man mit Hülfe des Steinheil'schen Apparates das ganze photographirbare Spectrum von 1000 $\mu\mu$ bis etwa 380 $\mu\mu$ auf einer Platte genügend scharf erhalten.

### Messmethode.

§ 12. Die Uebereinanderlagerung von Spectren verschiedener Ordnungen ist zur Bestimmung der ultraroten Wellenlängen des Sonnenspectrums bereits von Becquerel, Abney, Langley und anderen benutzt worden. Als Vergleichsspectrum bedienten sich diese Forscher meist des Sonnenspectrums II. Ordnung.

Auch in vorliegender Arbeit wurde diese Methode angewandt, nur wurde als Vergleichsspectrum ein Linienspectrum gewählt. Ein solches ist gegeben durch die Untersuchungen der Herren Kayser und Runge im Eisenspectrum[1]), dessen Linien an allen Seiten des Spectrums so zahlreich sind, dass die Genauigkeit der Interpolation sehr gross ist.

---

1) H. Kayser und C. Runge, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 915. 1888.

Da es aber „höchst bedenklich ist, zwei Spectren durch verschiedene Teile des Spaltes auf derselben Platte zum Vergleich zu photographiren“[1]), so wurde in dieser Arbeit nicht die Methode der halben Bedeckung des Spaltes angewandt. Es wurde daher mit Hülfe der auf p. 642, Zeile 2 von unten beschriebenen Vorrichtung an der Cassette das blaue Vergleichsspectrum über dem zu untersuchenden ultraroten Spectrum photographirt. Hierbei wurde darauf gesehen, dass durch entsprechende Bedeckung der Platte die beiden Spectren ein wenig ineinander übergriffen.

Nach der Aufnahme eines ultraroten Spectrums wurden die Kohlen, die das Salz enthielten, ausgewechselt mit anderen Kohlen, in welche längs ihrer Axe ein etwa 3 mm starker Eisendraht aus reinem Schmiedeeisen eingezogen war. Dieses Eisen gab ein Spectrum, das Linie um Linie mit dem Eisenspectrum im Atlas der Herren Kayser und Runge identificirt werden konnte. Zur Messung der ultraroten Linien wurden etwa 200 Eisenlinien benutzt.

§ 13. Zur Ausmessung der Spectren diente eine Teilmaschine mit einem Mikroskop von 8—15facher Vergrösserung. Die Teilmaschine erlaubte eine Ablesung der Stellung des Fadenkreuzes im Mikroskop bis zu einer Genauigkeit von zwei Tausendtel Millimeter. Hierbei entsprachen einem Millimeter auf der Platte 3,8 $\mu\mu$ des Vergleichsspectrums. In einem Intervall von 6 $\mu\mu$ wurde so die Lage von sechs gut definirten Eisenlinien zu den entsprechenden ultraroten Linien bestimmt. Die genauen Wellenlängen der Eisenlinien wurden sodann den dem Atlas der Herren Kayser und Runge beigefügten Tafeln entnommen. Diese Wellenlängen kann man nun als Functionen ihrer Abstände $p$ betrachten:

$$\lambda = p\,b + p^2 c,$$

worin $b$ und $c$ Constanten bedeuten, die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden. Die ultrarote Wellenlänge wurde dann aus $\lambda$ abgeleitet, welches halb so gross war.

Der bei der Messung der blauen Eisenlinien allein entstandene Fehler beträgt im Mittel 0,02 $\mu\mu$. Einige ultrarote Linien waren jedoch verbreitert, sodass die Einstellung für

---

1) l. c. p. 11. 1888.

›se Linien geringere Genauigkeit besass als für die zu ssung benutzten blauen Linien. Trotzdem aber glaube ich, ss der Messungsfehler dieser verbreiterten Linien die Grenze n 0,1 $\mu\mu$ kaum erreicht, da infolge der Anwendung von ockyer's Methode die Linien in Spitzen auslaufen.

### Resultate.

§ 14. Die Resultate sind in folgenden Tabellen zummengestellt. Die erste Columne enthält die Wellenlängen r nach erwähnten Methoden photographirten, gemessenen id berechneten ultraroten Linien der untersuchten Elemente.

In der zweiten Columne sind die nach den Photographien schätzten Intensitäten der Linien verzeichnet. Die Schätzungen ıd jedoch mit einiger Unsicherheit behaftet, da die Sen-›ilisationscurve im Ultrarot noch nicht genügend bekannt ır. Zur Bezeichnung der stärksten Intensität ist die ıhl 1, zur Bezeichnung der schwächsten die Zahl 4 gewählt ›rden.

Die dritte Columne enthält die Fehler der einzelnen ›ssungen der ultraroten Linien. Diese Werte sind aus den ttleren Fehlern der einzelnen Messungen der blauen Eisenien II. Ordnung durch Multiplication mit 2 abgeleitet.

In den folgenden Columnen sind die Resultate früherer ıtersuchungen über ultrarote Linienspectren zum Vergleich rangezogen.

Dabei kommen zunächst bezüglich der Photographie die ›rschungen Abney's[1]) in Betracht.

In der nächsten Columne sind die auf phosphorographihem Wege erhaltenen Resultate H. Becquerels[2]) verzeichnet.

Auch die Untersuchungen im ultraroten Energiespectrum ıd berücksichtigt worden.

Hierbei zeigte sich ein Vergleich mit den Resultaten von Lewis[3]) von besonderem Wert.

Sodann gehört hierher noch die Arbeit von Snow.[4]) Die

1) W. Abney, Phil. mag. (5) 7. p. 313. 1879; Proc. Roy. Soc. 32. 413. 1881.

2) H. Becquerel, Ann. de chim. et phys. 30. p. 45. 1883.

3) E. P. Lewis, Astrophys. Journal 2. Nr. 2. 1895.

4) B. W. Snow, Wied. Ann. 47. p. 208. 1892.

Maxima der von ihm gefundenen Energiecurven entsprechen annähernd den in vorliegender Arbeit gefundenen ultraroten Linien.

In der letzten Columne sind die von den Herren Kayser und Runge[1]) mit Hülfe ihrer Seriengleichungen berechneten Linien verzeichnet, welche den hier beobachteten entsprechen. Diese Werte sind häufig etwas zu klein aus dem von genannten Forschern angegebenen Grunde.

## Die Alkalimetalle.

§ 15. I. Lithium.[2])

| $\lambda$ | $J$ | $F$ | Lewis | Snow | Berechnet |
|---|---|---|---|---|---|
| 812,734 | 1 | 0,027 | 812,628 | 811 | 819,2 |

Dieses Resultat ist der Mittelwert aus drei Aufnahmen, wobei die Gewichte der Einzelresultate berücksichtigt wurden:

| Platte Nr. | $\lambda$ | $F$ |
|---|---|---|
| 90 | 812,722 | 0,016 |
| 93 | 812,730 | 0,030 |
| 94 | 812,764 | 0,032 |

Die Maximalabweichung beträgt hier 0,042 $\mu\mu$, bei Lewis 0,15 $\mu\mu$. Das Lithiumspectrum wurde in gleich guter Weise mit Chlorid oder Carbonat erzeugt. Die Expositionszeit betrug etwa 10 Minuten. Abney[3]) hat diese Lithiumlinie bereits 1879 photographirt, aber nicht gemessen. Die Wellenlänge dieser Linie berechnet sich aus der von den Herren Kayser und Runge aufgestellten Gleichung der II. Nebenserie für die kleinste Ordnungszahl $n = 3$ zu 819,2 $\mu\mu$.

§ 16. II. Natrium.[4])

| $\lambda$ | $J$ | $F$ | Abney | Becquerel | Lewis | Snow | Berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 819,476 | 1 | } 0,020 | 819,9 | } 819 | 819,424 | } 818 | 819,03 |
| 818,433 | 1 | | 818,7 | | 818,373 | | 818,83 |

1) H. Kayser u. C. Runge l. c. 1890.
2) Vgl. Taf. II, Fig. 1.
3) W. Abney, Phil. mag. (5) 7. p. 313. 1879.
4) Vgl. Taf. II, Fig. 2.

Einzelresultate sind folgende:

| Platte Nr. | λ | F |
|---|---|---|
| 97 | 819,470<br>818,400 | 0,022 |
| 96 | 819,482<br>818,466 | 0,018 |

nit beträgt die grösste Abweichung der Einzelresultate u, während sie bei Lewis 0,217 $\mu\mu$ gross ist.

i der Erzeugung des Natriumspectrums wurde Chlorid zen. Die Expositionszeit belief sich auf 20 Minuten.[1])

se Natriumdoppellinie hat Abney[2]) bereits im Jahre otographirt, aber die Wellenlänge ist nur ungefähr bestimmt worden.

cquerel und Snow haben diese Linie nicht in ihre enten zerlegen können.

i drei Versuchen hat Lewis zwischen den beiden Linien wache dritte gefunden. Diese Beobachtung konnte in nder Arbeit nicht bestätigt werden.

e betrachteten Linien bilden das Paar grösster Wellen- der I. Nebenserie und berechnen sich daher für die Ordnungszahl $n = 3$ aus den bekannten Gleichungen ,03 und 818,83 $\mu\mu$.

e Differenz der Schwingungszahlen[3]) der hier beobach- inien ist 155, während das Mittel aus sämtlichen Diffe- der Nebenserien 172 beträgt. Letzteres ist bekanntlich Alkalimetallen proportional der Wurzel aus dem Atom-

---

Bei Anwendung der Alizarinblaubisulfit-Nigrosinplatten und eines onsfilters erschienen die Linien bereits nach einigen Secunden.

W. Abney, Proc. Roy. Soc. 32. p. 483. 1881.

Die Grössenordnung der Schwingungszahlen ist hier so gewählt, die Herren H. Kayser u. C. Runge benutzen in ihrer Abhand- eber die Spectren der Elemente"; vgl. Sitzungsber. d. k. Akad. nsch. zu Berlin 3. p. 83. 1890.

§ 17. **III. Kalium.**

| λ | J | F | Kayser u. Runge | F | Becquerel | Snow | Ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 770,192<br>766,854 | 1<br>1 | } 0,052 | 769,93<br>766,56 | } 0,5 | 770 | 768 | 769,96 |

Das Kaliumspectrum wurde durch Verdampfen von Chlorid erzeugt. Ultrarote Kaliumlinien sind selbst bei 1 stündiger Exposition nicht beobachtet worden, soweit das Beugungsspectrum photographirt werden konnte, nämlich bis 1000 $\mu\mu$. Wenn nur Kaliumsalz im Bogen brannte, so erschienen die $K\alpha$-Linien sehr stark verbreitert und umgekehrt, sodass eine Messung dieser Linien sehr ungenau geworden wäre. Nun ist bereits erwähnt worden, dass $K\alpha$ auf allen Photographien der Spectren mit erschien. Da nun in diesem Falle genanntes Linienpaar nicht verbreitert auftritt, so wurde seine Wellenlänge mit einem anderen Spectrum, und zwar dem Baryumspectrum, zusammen gemessen.

Letztere Methode zur Erzeugung der beiden Kaliumlinien ist für Ocularbeobachtungen wegen der geringen Empfindlichkeit des Auges für diese Spectralgegend nicht anwendbar. Daher ist auch der Fehler der Messungen von Kayser und Runge so beträchtlich. Innerhalb der Fehlergrenzen aber stimmen die von ihnen gefundenen Werte mit den hier beobachteten gut überein.

Unter Berücksichtigung aller Linien der Hauptserie des Kaliums berechnet sich die weniger brechbare Linie dieses Paares für die kleinste Ordnungszahl $n = 3$ zu 769,96 $\mu\mu$.

Die Differenz der Schwingungszahlen der hier beobachteten Wellenlängen ist 565; der von den Herren Kayser und Runge beobachtete Wert beträgt 571, während sich als Mittel aus allen Schwingungsdifferenzen der Nebenserien 568 ergiebt, das bekanntlich gleich der Schwingungsdifferenz des ersten Paares der Hauptserie ist.

§ 18. IV. Rubidium.

| $\lambda$ | $J$ | $F$ | Kayser u. Runge | $F$ | Snow | Berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 851,326 | 4 | 0,026 | — | — | 845 | — |
| 795,046 | 2 | 0,032 | 795,0 | 0,5 | 791 | 794,92 |
| 780,598 | 1 | 0,054 | 781,1 | | 775 | 781,01 |
| 775,358 | 3 | | — | — | — | 778,88 |
| 762,666 | 3 | 0,032 | — | — | — | 764,78 |
| 740,619 | 4 | 0,025 | — | — | — | Zur Berechnung der Constanten benutzt |
| 727,701 | 4 | | — | — | — | |

Das Paar bei 795,046 und 780,598 $\mu\mu$ stimmt mit den von den Herren Kayser und Runge oculariter gemessenen Werten innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Aus demselben Grunde wie bei $K\alpha$ ist ihr Fehler beträchtlich.

Zur Erzeugung des Spectrums wurde nur Chlorid verwendet. Bei den Versuchen mit Rubidium wurden die Kohlen mit nur 1 mm weiten Bohrungen versehen, da bei weiteren Bohrungen der Dampf im Bogen zu dicht ist und die Linien bei 795 und 780 sich umkehren und stark verbreitern. Aber auch bei enger Bohrung erschienen die Linien noch etwas verbreitert. Alle anderen Rubidiumlinien aber waren scharf.

Die beiden Paare bei 775 und 762, und bei 740 und 727 $\mu\mu$ konnten wegen ihrer Lichtschwäche mit dem Fernrohr nicht gesehen werden, und sind wahrscheinlich aus diesem Grunde von anderen Forschern nicht gefunden worden.

Das Paar bei 740 und 727 wurde im Spectrum II. Ordnung nach einer Exposition von 10 Minuten erhalten; das grüne Eisenspectrum III. Ordnung, das zum Vergleich darüber photographirt wurde, bedurfte einer solchen von 5 Secunden.

Die stärksten Rubidiumlinien bei 795 und 780 gehören der Hauptserie an. Bei der Berücksichtigung aller Paare der Hauptserie berechnen sich ihre Wellenlängen für die kleinste Ordnungszahl $n = 3$ zu 794,92 und 780,01 $\mu\mu$.

Die Schwingungsdifferenz beträgt für dieses Paar nach vorliegenden Messungen 2325, während sich aus den von den Herren Kayser und Runge beobachteten Werten 2238 ergiebt. Das Mittel aus sämtlichen Differenzen der Nebenserie ist 2344.

Das neue Paar bei 775 und 762 $\mu\mu$ entspricht den Linien, die sich aus den Gleichungen der I. Nebenserie des Rubidiums berechnen.

$$10^8 \lambda^{-1} = 20\,939{,}39 - 121193\, n^{-2} - 134616\, n^{-4},$$
$$10^8 \lambda^{-1} = 21\,179{,}38 - 121422\, n^{-2} - 131799\, n^{-4}.$$

Für $n = 4$ folgt daraus 778,88 und 764,78.

Die Schwingungsdifferenz der beobachteten Wellenlängen beträgt 2148.

Das Paar bei 740 und 727 $\mu\mu$ lässt sich in die von den Herren Kayser und Runge aufgestellten Serien nicht einreihen, wohl aber vereinigt es sich mit den drei Linien, die genannte Forscher in ihre Serien nicht haben aufnehmen können, zur zweiten Nebenserie des Rubidiums. Das hier gefundene Paar bei 740,619 und 727,701, und das von erwähnten Herren beobachtete Paar bei 615,98 und 607,12, sowie die Einzellinie 565,422 berechnen sich für die Ordnungszahlen $n = 4, 5, 6$ aus den Formeln:

$$10^8 \lambda^{-1} = 20\,898{,}8 - 113556\, n^{-2} - 76590\, n^{-4},$$
$$10^8 \lambda^{-1} = 21\,122{,}4 - 113006\, n^{-2} - 81330\, n^{-4}.$$

Für $n = 3$ folgen hieraus die Werte 1363 und 1322 $\mu\mu$.

Ein Blick auf folgende Tabelle lehrt, dass sich diese Constanten in der That den bestehenden Gesetzmässigkeiten anschliessen:

II. Nebenserien.

| Element | I. Constante | II. Constante | III. Constante |
|---|---|---|---|
| Lithium | 28 666 | 122 391 | 231 700 |
| Natrium | 24 557 | 120 719 | 197 913 |
| Kalium | 22 021 | 119 393 | 62 506 |
| | 22 077 | 119 264 | 63 981 |
| Rubidium | 20 898 | 113556 | 76 590 |
| | 21 122 | 113006 | 81 330 |
| Cäsium | — | — | — |
| | — | — | — |

Sämtliche Constanten der II. Nebenserie nehmen hiernach mit wachsendem Atomgewicht ab.

hier für Rubidium berechneten III. Constanten sind ıaheliegenden Gründen grösser als man erwarten sollte. Differenz der Schwingungszahlen des ersten hier be-ı Paares der II. Nebenserie ist 2397. Sie stimmt überein mit dem Mittel 2344 der Nebenserie.

die Gesetzmässigkeit der Rubidiumlinien ergiebt sich ;ende Tabelle:

| | Hauptserie | | | I. Nebenserie | | | II. Nebenserie | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $n$ | $\lambda$ | Schw.-Diff. | $n$ | $\lambda$ | Schw.-Diff. | $n$ | $\lambda$ | Schw.-Diff. |
| 046 | 3 | 795,046 | 2325 | — | — | — | — | — | — |
| 598 | 3 | 780,598 | | — | — | — | — | — | — |
| 358 | — | — | — | 4 | 775,358 | 2148 | — | — | — |
| 666 | — | — | — | 4 | 762,666 | | — | — | — |
| 619 | — | — | — | — | — | — | 4 | 740,619 | 2396 |
| 701 | — | — | — | — | — | — | 4 | 727,701 | |
| 98 | — | — | — | — | — | — | 5 | 615,98 | 2369 |
| 12 | — | — | — | — | — | — | 5 | 607,12 | |
| 422 | — | — | — | — | — | — | 6 | 565,422 | |

ıssen sich demnach alle gefundenen Rubidiumlinien ordnen, bis auf die Linie bei 851 $\mu\mu$.

### V. Cäsium.

| | $J$ | $F$ | Snow | Berechnet |
|---|---|---|---|---|
| 186 | 3 | 0,070 | — | 920,0 |
| 138 | 3 | | 900 | — |
| 992 | 2 | 0,076 | 882 | 864,5 |
| 810 | 2 | 0,032 | 865 | 878,9 |
| 772 | 1 | 0,032 | 833 | 829,7 |
| 202 | 3 | 0,048 | — | — |
| 962 | 3 | | 790 | — |
| 658 | 3 | 0,044 | 775 | — |
| 746 | 4 | — | 721 | — |

zur Erzeugung des Cäsiumspectrums wurde wie beim ausschliesslich Chlorid verwendet, das in Kohlen

mit 1 mm weiter Bohrung gefüllt wurde. Die Expositionszeit betrug für die Linien grösster Wellenlänge etwa 45 Minuten.

Die Linie bei 722 $\mu\mu$ wurde in der II. Ordnung zusammen mit dem grünen Eisenspectrum III. Ordnung photographirt.

Bei allen Aufnahmen erschienen als Verunreinigung die Rubidiumlinien bei 795 und 780 $\mu\mu$ mit. Um festzustellen, ob diese Linien auch wirklich dem Rubidium angehörten, wurde das Cäsium- und Rubidiumspectrum auf derselben Platte übereinander photographirt. Da bei Verwendung des reinen Rubidiumchlorides die fraglichen Linien sehr verbreitert erschienen, so wurden die Kohlen mit einer Mischung von Chlorkalium und Rubidiumchlorid gefüllt; nach Untersuchungen, die auf p. 650, Zeile 2 von oben erwähnt sind, hat ja Kalium an der betrachteten Stelle des Spectrums keine Linien. Auf diese Weise wurden die Rubidiumlinien scharf erhalten, und es konnte eine vollkommene Coincidenz dieser Linien mit denen im Cäsiumspectrum auftretenden festgestellt werden.

Für die Gesetzmässigkeit der ultraroten Cäsiumlinien ergiebt sich folgendes:

Die stärksten Linien bei 852 und 894 entsprechen den Linien, die sich aus den bekannten Formeln der Hauptserie des Cäsiumspectrums

$$10^8 \lambda^{-1} = 31509{,}31 - 125395\, n^{-2} - 486773\, n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 31473{,}44 - 123502\, n^{-2} - 461517\, n^{-4}$$

für $n = 3$ berechnen zu 829,7 und 864,5 $\mu\mu$.

Die Herren Kayser und Runge sagen in ihrer Abhandlung: „Nach der Analogie der anderen Spectren würden wir vermuten, dass im Ultrarot 100--200 Ångström weiter, als diese Zahlen angeben, zwei starke Linien des Cäsiums liegen müssen.“

Die Differenz der Schwingungszahlen 5532 bestärkt die Annahme, dass die beobachteten Linien die gesuchten sind, denn sie stimmt gut überein mit dem Mittel 5450 aus der Nebenserie.

Ein zweites Paar bilden die Linien bei 922 und 876 $\mu\mu$.

ie lassen sich aus den Gleichungen der I. Nebenserie des äsiums

$$10^8 \lambda^{-1} = 19743{,}25 - 122869\, n^{-2} - 305824\, n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 20295{,}22 - 122891\, n^{-2} - 316625\, n^{-4}$$

ir die Ordnungszahl $n = 4$ zu 920,0 und 878,9 $\mu\mu$ berechnen.

Auch hier spricht die Differenz der Schwingungszahlen 5520 ir die Zugehörigkeit dieses Paares zum Cäsium.

Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die in Serien eordneten Linien des Cäsiums:

| $\lambda$ | Hauptserie | | | I. Nebenserie | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $n$ | $\lambda$ | Schw.-Differenz | $n$ | $\lambda$ | Schw.-Differenz |
| 921,186 | — | — | — | 4 | 921,186 | 5520 |
| 894,992 | 3 | 894,992 | 5532 | — | — | |
| 876,610 | — | — | | 4 | 876,610 | |
| 852,772 | 3 | 852,772 | | — | — | — |

Die Linien bei 917, 808, 801, 761, 722 $\mu\mu$ konnten nicht ı den bekannten Serien untergebracht werden. Auch gelang ı nicht, sie in eine neue noch fehlende II. Nebenserie zu ·dnen.

§ 20. In Fig. 3 sind die nach Serien geordneten Linien ːr Alkalimetalle gezeichnet. Hierbei ist, um das Bild nicht ıklar zu machen, von jedem Paar nur die Linie grösster 'ellenlänge eingetragen. Die Hauptserien sind durch starke, e I. Nebenserien durch schwächere, die II. Nebenserien ırch noch schwächere Striche dargestellt. Die von punktirten richen begleiteten Linien entsprechen den Paaren, die in vor-ıgender Arbeit beobachtet wurden.

Die Zeichnung (Fig. 3) lehrt, dass die Linien der II. Neben-rien beim Lithium, Natrium und Kalium grössere Wellen-ngen besitzen als die homologen Linien (Linien gleicher ːdnungszahl $n$) der I. Nebenserien. Der Unterschied der 'ellenlängen nimmt mit wachsendem Atomgewicht ab. Beim ıbidium ändert dieser Unterschied sein Vorzeichen, indem

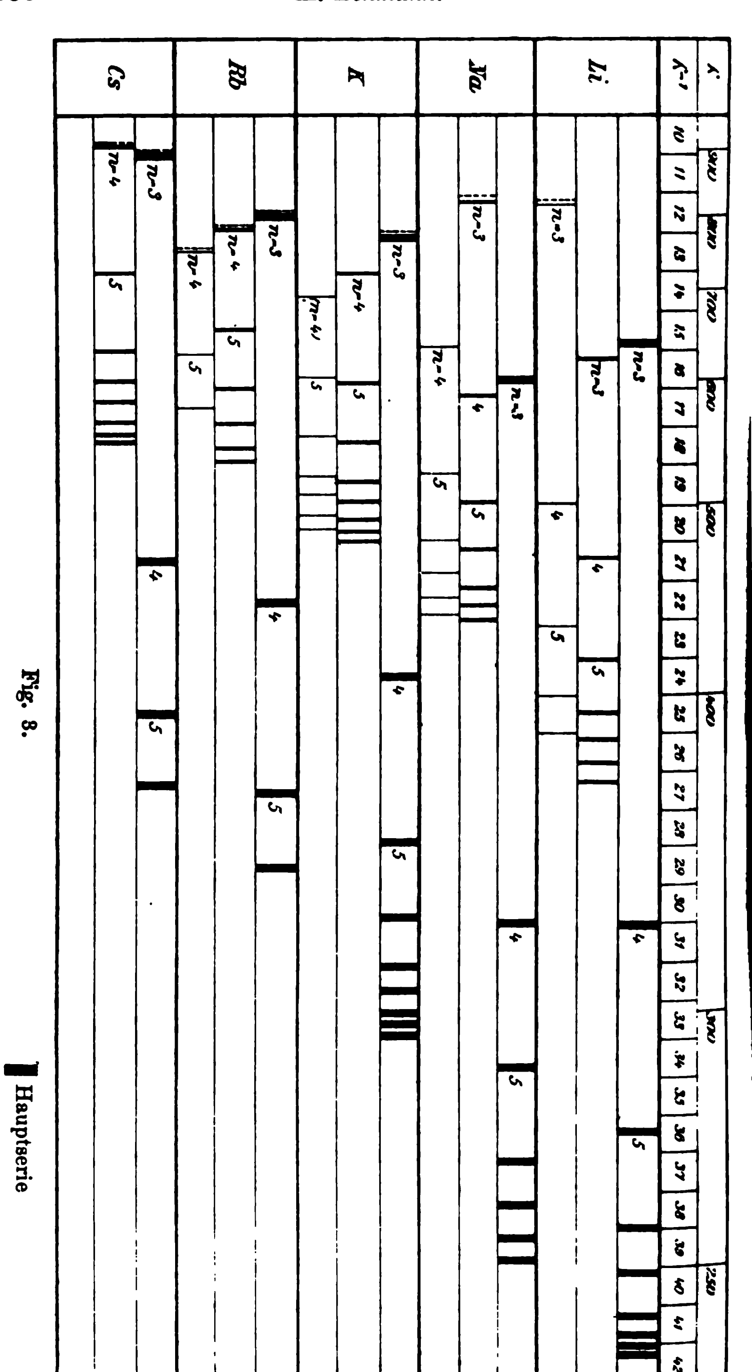



Fig. 8.

e Linien der II. Nebenserie bei kürzeren Wellenlängen beachtet wurden als die homologen Linien der I. Nebenserie.

§ 21. **Zusammenfassung der Ergebnisse.**

1. Zur Photographie ultraroter Beugungsspectren glühener Metalldämpfe bis 1000 $\mu\mu$ wurde mit Vorteil der Burank'sche Sensibilisator angewandt.

2. Die Reinigung des Lichtes und Trennung der übernanderlagernden Beugungsspectren wurde nach dem Princip on v. Helmholtz durch ein aus zwei Prismen construirtes ilter vorgenommen.

3. Die Messung der ultraroten Wellenlängen geschah durch ebereinanderphotographiren des ultraroten Spectrums I. Ordang des zu untersuchenden Elementes und des sich darübergernden blauen Eisenspectrums II. Ordnung.

4. Nach diesen Methoden wurden im Ultrarot neu beobchtet: 5 Rubidiumlinien und 9 Cäsiumlinien.

5. Die meisten der gefundenen Linien der Alkalimetalle ssen sich in die von den Herren Kayser und Runge aufstellten Serien einordnen; beim Rubidium wurde die zweite ebenserie gefunden.

Bei diesen Untersuchungen bin ich von Hrn. Prof. Dr. . Meyer mit grosser Bereitwilligkeit unterstützt worden, ofür ich ihm meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Desgleichen danke ich herzlichst Hrn. Prof. Dr. Himstedt, r mir in liebenswürdiger Weise einen Arbeitsraum, sowie otz beschränkter Verhältnisse in ausgiebigster Weise elekschen Strom zur Verfügung stellte.

---

**Erklärung der Tafel II.**

Einige Originalphotographien sind in dreifacher Vergrösseng reproducirt worden. Dabei wurden die Spectren so geinet, dass die Wellenlängen von links nach rechts zunehmen. e Spectrogramme Nr. 9—12 stellen ultrarote Sonnenspectren r; bei der langen Expositionszeit hat das durch die Glasle des Spectralapparates diffus gewordene rote und ultra-

rote Licht die Details der Spectren sehr beeinträchtigt.[1] Bei den Emissionsspectren fällt dieser Mangel fort. Die Spectrogramme sind folgende:

1. Oben: Blaues Eisenspectrum II. Ordnung, Unten: *Lithium*linie I. Ordnung bei 812,784, } vgl. p. 648, § 15.
2. Oben: Blaues Eisenspectrum II. Ordnung, Unten: *Natrium*linien I. Ordg. bei 819,476 u. 818,433, } vgl. p. 648, § 16.
3. Oben: Blaues Eisenspectrum II. Ordnung, Unten: *Calcium*triplet[2]) I. Ordg. bei 866,210, 854,308, 849,920,
4. Oben: Dasselbe ultrarote Calciumtriplet[2]), Unten: Ultrarotes Sonnenspectrum mit den Linien $X_{I}$ $X_{II}$ $X_{III}$,
5. Oben: Aeusserstes rotes *Strontium*spectrum[2]) II. Ordnung von ca. 730—600, Unten: Grünes Eisenspectrum III. Ordnung,
6. Oben: Aeusserstes rotes *Baryum*spectrum[2]) II. Ordnung von ca. 800—670, Unten: Grünes Eisenspectrum III. Ordnung,
7. Sichtbares *Sonnenspectrum von C* bis *H*. Momentaufnahme mit Burbankplatten, vgl. p. 636, Zeile 6 und 10 von unten.
8. Die terrestrischen Gruppen *A*, *a*, *B* des Sonnenspectrums.
9. 10. 11. { *Ultrarotes Sonnenspectrum* verschiedener Expositionszeit. Die Lichtwirkung erstreckt sich bei Nr. 9 noch weit über 1000 $\mu\mu$ hinaus, vgl. p. 636, Zeile 1 und 11 von unten.
12. Ultrarotes Sonnenspectrum *durch Ebonit* photographirt, vgl. p. 639, Anm. 1.

---

1) Vgl. G. Meyer, Physik. Zeitschr. 2. p. 6—7. 1900.

2) Ueber die Erdalkalien wird später berichtet werden.

(Eingegangen 26. März 1901.)

## 8. *Beiträge zur Theorie der geschweiften Strahlenbüschel und ihrer Wellenflächen; von Ludwig Matthiessen.*

Die analytische Untersuchung der Bahnen von Lichtstrahlenbüscheln und ihrer Wellenflächen in nicht krystallinischen, aber doch heterogen-isotropen Medien mit einem von Schicht zu Schicht stetig variabelem Lichtbrechungsvermögen ist bei dem wissenschaftlichen Bedürfnisse einer mathematischen Verfolgung der Gesetzmässigkeit der in der Natur häufig auftretenden „krummen Lichtstrahlen“ (curved rays) für die angewandte Dioptrik von besonderer Wichtigkeit. Solche krummstrahlige Lichtbüschel treten auf bei der Refraction in planetarischen Atmosphären, oder in den Augenlinsen der Wirbeltiere und Insecten, oder auch bei den Diffusionserscheinungen in flüssigen Lösungen. Infolge dessen ist denn auch seit der Mitte des verflossenen Jahrhunderts eine grosse Zahl bahnbrechender Abhandlungen über diese Materie erschienen. Die atmosphärische Strahlenbrechung war schon von den Astronomen des Altertumes erkannt aus den Anomalien der scheinbaren Oerter der Gestirne. Eine wissenschaftliche Betrachtung dieser Vorgänge tritt erst hervor gegen Ende des XVII. Jahrhunderts, nachdem brauchbare Hypothesen über die Natur und die Bewegungsgesetze des Lichtes aufgestellt waren und die Erfindung der Differentialrechnung einen wirksamen Hebel an diese Probleme ansetzen liess. Huyghens beschreibt in seiner Schrift „Traité de la lumière“ die Krümmung der Lichtstrahlen in der Atmosphäre und giebt auch eine graphische Illustration von der ungefähren Gestalt der Wellenflächen von Lichtstrahlenbüscheln, welche von einem leuchtenden Punkte sich nach allen Richtungen ausbreiten. Sein Zeitgenosse Johann I. Bernoulli war der erste, welcher die Differentialgleichung eines krummen Lichtstrahles in Medien von parallelen, ebenen Niveauflächen bei gegebener optischer

Constitution aufstellte und integrirte. Er stützt seine trachtungen auf das Fermat'sche Theorem vom Minimum Zeit und führt damit die Lösung des Problems auf das damals bereits bekannten Brachystochronen zurück. Da Bernoulli'sche Abhandlung ziemlich selten ist, so möge der Inhalt derselben in Kürze mitgeteilt werden. Sie fi sich in den Act. Erudit. 1697 Lipsiae p. 206—210 unter Titel eines an seine Schüler gerichteten mathematischen blems: Curvatura radii in diaphanis non uniformibus.[1]) I heisst es:

„Fermat hat in einem Briefe an De la Chambre Fermatii opera math. p. 156 sqq.) constatirt, dass ein L strahl, welcher aus einem dünneren in ein dichteres Me übergeht, so gebrochen wird, dass in Bezug auf die Zei Lichtstrahl, welcher von einem leuchtenden Punkte allmä zu einem anderen Punkte gelangt, den kürzesten Weg schreibt und zeigt zugleich, dass die Sinus von Einfalls- Brechungswinkel im Verhältnisse der Geschwindigkeiten st womit die Medien durchlaufen werden.[2]) Wenn wir nun gesamte Medium als heterogen annehmen, etwa in horizon unendlich dünne Schichten geteilt, erfüllt von einer du sichtigen Substanz mit einer variabeln zu- oder abnehme optischen Dichte, so ist einleuchtend, dass der Strahl,

1) Der vollständige Titel lautet: Curvatura radii in diaphanis uniformibus, solutioque problematis a se in Actu 1696 propositi d venienda linea brachystochrona, id est, in qua grave a dato punc datum punctum brevissimo tempore decurrit et de curva synchron radiorum unda construenda.

2) Der Fermat'sche Satz lautet bekanntlich:

$$\frac{u_0}{v_0} + \frac{u_1}{v_1} + \ldots = \min. t, \quad \text{oder} \quad \delta \int \frac{v_0}{v_1} ds = \delta \int n\, ds = 0.$$

Sind $u_0$ und $u_1$ die Abstände der beiden Punkte vom Incidenzpu $y_0$, $x_0$ und $y_1$, $x_1$ die Coordinaten derselben bezüglich desselben Pun so ist $y_0$ und $y_1$ constant, alles andere variabel und weiter

$$\frac{dt}{du_0} = 1 + n\frac{du_1}{du_0} = 0, \quad u_0^2 = y_0^2 + x_0^2, \quad u_0\, du_0 = x_0\, dx_0 = - x_0$$

$$u_1^2 = y_1^2 + x_1^2, \quad u_1\, du_1 = x_1\, dx_1,$$

folglich

$$\frac{du_1}{du_0} = - \frac{x_1}{u_1} : \frac{x_0}{u_0} = - \frac{\sin\beta}{\sin\alpha}, \quad \text{und} \quad \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = n.$$

vir als den Weg einer kleinen Kugel betrachten wollen, sich
iicht in einer Geraden, sondern in einer krummen Linie be-
vegen wird (wie schon Huyghens in seinem Tractatus de
umine p. 40 angiebt) von der Gestalt, dass eine kleine Kugel
lurch sie herabrollend mit vermehrter oder verminderter Ge-
chwindigkeit in der kürzesten Zeit von Punkt zu Punkt ge-
angt. Es steht fest, dass, weil die Sinus der Durchgangs-
vinkel sich wie die Geschwindigkeiten der kleinen Kugel
verhalten, die Curve die Eigenschaft haben müsse, dass die
Sinus ihrer Neigungen gegen die Verticale sich überall wie
lie Geschwindigkeiten verhalten. Darnach ist klar, dass die
Brachystochrona ganz dieselbe Curve ist, welche ein Licht-
strahl bildet, der durch ein Medium geht, dessen Dichtigkeiten
im inversen Verhältnisse der Geschwindigkeiten stehen, welche
ein schwerer Körper im verticalen Falle erreichen würde, sei
es nun, dass die Zunahme der Geschwindigkeiten von der
Natur des mehr oder weniger widerstehenden Mittels abhängt
oder dass vom Medium abstrahirt wird, man sich also vor-
stelle, dass die Beschleunigung oder Verzögerung von einer
anderen Ursache abhänge, jedoch nach denselben Gesetzen
geschehe, wie beim freien Falle. So kann das Problem all-
gemein gelöst werden, welches Gesetz der Beschleunigung man
auch annimmt und danach suchen wir den Weg des Licht-
strahles in einem beliebig variabeln Mittel.

Es sei $FGD$ (Fig. 1) das Medium, in der Horizontalen $FG$
ler leuchtende Punkt $A$, $AD$ die Verticale, die gegebene Ge-
chwindigkeitscurve $AHE$,
leren Ordinate $HC$ der op-
ischen Dichte umgekehrt
proportional ist, oder, wie
nan auch sagen kann, den
Geschwindigkeiten des Licht-
trahles $AMB$ oder der Ku-
gel in den Punkten $M$ direct
proportional. Es sei ferner

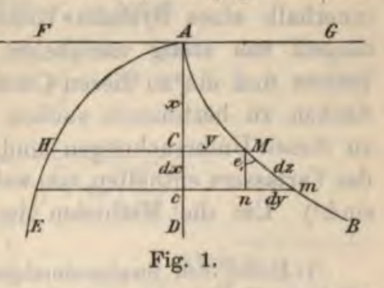


Fig. 1.

$AC = x$, $CH = t$, $CM = y$, $Cc = dx$, $nm = dy$, $Mn = dz$ und
$a$ eine willkürliche Constante. Dann ist $nMm = e_1$ der Bre-
chungswinkel, $mn$ proportional $HC$ oder $t$, also

$$dy : t = dz : a,$$

folglich $a\,dy = t\,dz$, oder $a^2\,dy^2 = t^2\,dz^2 = t^2\,(dx^2 + dy^2)$.
Daraus folgt die Differentialgleichung der Trajectorie

$$\frac{dy}{dx} = \frac{t}{\sqrt{a^2 - t^2}}$$

und zwar sowohl im optischen als mechanischen Sinne. Nehmen wir einen speciellen Fall, der zuerst von Galilei eingeführt ist, dass die Geschwindigkeiten im quadratischen, die Fallhöhen im einfachen wachsen ($v^2 = 2\,g\,h$); dann ist die Indicialcurve $AHE$ eine Parabel, also $t^2 = a\,x$. Setzen wir den Wert von $t$ in die Differentialgleichung der Trajectorie ein, so wird

$$\frac{dy}{dx} = \sqrt{\frac{x}{a - x}},$$

welches die Differentialgleichung der Cykloide ist."

Bernoulli fügt weiter hinzu, dass, wenn die Geschwindigkeiten im cubischen Verhältnisse, die Tiefen im einfachen wachsen, also $t^3 = a^2 x$ sei, die Brachystochrone algebraisch, und wenn sie im einfachen Verhältnisse wachsen, also $t = x$ sei, die Brachystochrone geometrisch und zwar kreisförmig werde. Endlich bringt Bernoulli mit diesen Problemen noch das geometrische der isogonalen, speciell orthogonalen Trajectorien in Zusammenhang, womit das Problem der Wellenflächen der Lichtstrahlenbüschel bereits angedeutet wird.

Wir wollen nun das Bernoulli'sche Problem dahin erweitern, dass wir den Verlauf des ganzen Complexes der Lichtstrahlen untersuchen, welche von einem leuchtenden Punkte innerhalb eines Systems concentrischer, sphärischer Niveauflächen von stetig variabeler optischer Dichtigkeit sich ausbreiten und die zu diesen Curvenschaaren zugehörigen Wellenflächen zu bestimmen suchen. Die analytischen Grundlagen zu diesen Untersuchungen sind in mehreren früheren Aufsätzen des Verfassers enthalten, von welchen einige hier unten angegeben sind.[1]) Um die Methoden der Lösung unserer Probleme zu

1) Ueber den Strahlendurchgang durch conaxial continuirlich geschichtete Cylinder etc. vgl. Exner's Rep. d. Phys. **22.** p. 333. 1886. Die Phoronomie der Lichtstrahlen in anisotropen, unkrystallinischen Medien etc. l. c. **25.** p. 663. 1889. Beiträge zur Dioptrik der Krystalllinse, IV. Folge, Berlin u. Eversbusch, Zeitschr. f. vergleich. Augenheilk. **7.** p. 145. 1893.

rläutern, wählen wir als einfaches Beispiel folgende *Aufgabe:* *n dem Systeme concentrischer, sphärischer Flächen sei die Inicialcurve $n = (x^2 + y^2) : a^2$. Es sollen die Lichtstrahlen eines m Abstande R vom Centrum gelegenen leuchtenden Punktes beschrieben und zugleich mit ihren Wellenflächen (orthogonalen Trajectorien) graphisch illustrirt werden* (Fig. 2).

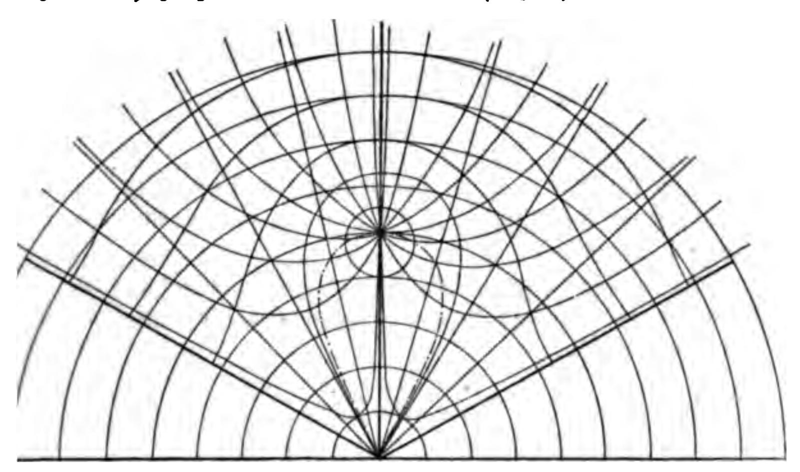


Fig. 2.

**A. Bestimmung der Strahlencurve.**

*1. Lösung*: Nach Laplace gilt für concentrische, sphärische Niveauflächen gleicher optischer Dichte die Relation:

$$n\, r \sin e_1 = N_1\, R \sin \tau_0 = \text{const.} \tag{1}$$

Da $n = (x^2 + y^2) : a^2 = r^2 : a^2$, $N_1$ der Index der Kugelfläche vom Radius $R$ ist, so wird $N_1 = R^2 : a^2$, $n = N_1\, r^2 : R^2$, mithin

$$\frac{R\, N_1 \sin \tau_0}{n\, r} = \sin e_1 = \frac{r}{\sqrt{r^2 + \left(\frac{d\,r}{d\,\vartheta}\right)^2}},$$

oder

$$\frac{d\,r}{d\,\vartheta} = r\sqrt{\frac{r^4}{R^6 \sin \tau_0^2} - 1}, \quad 3\,\vartheta = -\operatorname{arc} \sin \frac{R^3 \sin \tau_0}{r^3} + C.$$

Zur Bestimmung der Constanten ist $\vartheta = 0$ für $r = R$, also die Gleichung der Strahlcurven bei variablem $\tau_0$:

$$r^3 \sin(\tau_0 - 3\,\vartheta) = R^3 \sin \tau_0. \tag{2}$$

Dies sind hyperbelähnliche Linien, welche symmetrisch verlaufen mit zwei Aesten und Asymptoten. Ihre Scheitel sind gegen das Centrum gerichtet und entsprechen dem Minimum von $r$. Die Gleichung sämtlicher Scheitel des ganzen Strahlencomplexes ist:

$$r^3 = R^3 \cos 3\vartheta, \quad \text{oder} \quad (x^2 + y^2)^3 = R^3 (x^3 - 3xy^2).$$

Dies ist eine Schleife, welche einen Doppelpunkt im Centrum hat mit der Doppeltangente

$$\frac{dy}{dx} = \pm \operatorname{tg} 30^0 = \pm \frac{\sqrt{3}}{3}.$$

Wenn in (2) $R = 0$, d. h. der leuchtende Punkt im Anfangspunkt liegt, so wird $\tau_0 - 3\vartheta = 0$, d. h. die Strahlen sind sämtlich geradlinig.

2. *Lösung*: Nach Heath [1]) ist ganz allgemein für die Axenschnitte beliebiger Rotationsflächen die Differentialgleichung des Lichtstrahles:

$$(3) \qquad \frac{n}{\varrho} = \frac{\partial n}{\partial y} \cdot \frac{dx}{ds} - \frac{\partial n}{\partial x} \cdot \frac{dy}{ds},$$

also wenn man beiderseits mit $ds$ multiplicirt:

$$\frac{\frac{d^2 y}{dx^2}}{\left[1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]} = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial y} dx - \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial x}\right) dy.$$

In unserem Falle ist nun:

$$\frac{dn}{n} = \frac{2x\,dx + 2y\,dy}{x^2 + y^2}, \qquad \frac{\frac{d^2 y}{dx}}{\left[1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]} = \frac{2(y\,dx - x\,dy)}{x^2 + y^2}.$$

Die Integration ergiebt:

$$\operatorname{arctg} \frac{dy}{dx} = 2 \operatorname{arctg} \frac{x}{y} + C.$$

Um die Constante zu bestimmen, ist der Winkel $\tau_0$ einzuführen, welchen ein Lichtstrahl im leuchtenden Punkte mit der $x$-Axe bildet. Da hier $y = 0$ ist, so wird $\tau_0 = \pi + C$, also

$$\frac{dy}{dx} = \frac{2xy + (y^2 - x^2) \operatorname{tg} \tau_0}{y^2 - x^2 - 2xy \operatorname{tg} \tau_0}.$$

1) Heath, A treatise on geometrical optics p. 335, Cambridge 1887.

Das Integral dieser Gleichung oder die Lichtcurve in :htwinkligen Coordinaten ist:

$$\text{:otg}\, \tau_0 \{3(x^2 + y^2)y - 4y^3\} + \{3(x^2 + y^2)x - 4x^3\} + R^3 = 0.$$

ìr $\tau_0 = \pi/2$ ist $\operatorname{cotg} \tau_0 = 0$, und die Gleichung der Lichtcurve

$$x(x^2 - 3y^2) = R^3 \quad \text{oder} \quad r^3 \cos 3\vartheta = R^3.$$

Dieselbe liegt zu beiden Seiten der $x$-Axe symmetrisch; .mtliche Asymptotenpaare haben die Winkeldistanz 60°. emerkenswert ist, dass die Lichtbewegung auf diesen Kugelctor von 120° beschränkt bleibt.

*3. Lösung:* In manchen Fällen empfiehlt es sich, statt chtwinkliger Coordinaten Polarcoordinaten einzuführen. In›m wir bei der symmetrischen Anordnung der Dichte einen benenschnitt der Kugel betrachten können, welcher durch ›n leuchtenden Punkt geht, können wir die Coordinaten $x, y$ die neuen $r, \varphi$ verwandeln auf folgende Art:

$$x = r\cos\varphi, \quad dx = \cos\varphi\, dr - r\sin\varphi\, d\varphi,$$

$$dr = \cos\varphi\, dx + \sin\varphi\, dy,$$

$$y = r\sin\varphi, \quad dy = \sin\varphi\, dr + r\cos\varphi\, d\varphi,$$

$$r\, d\varphi = -\sin\varphi\, dx + \cos\varphi\, dg, \quad ds^2 = dr^2 + r^2 d\varphi^2.$$

$$\frac{x}{r} = \cos\varphi, \quad \frac{\partial x}{\partial \varphi} = -r\sin\varphi, \quad \frac{\partial r}{\partial x} = \cos\varphi, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \sin\varphi,$$

$$\frac{y}{r} = \sin\varphi, \quad \frac{\partial y}{\partial \varphi} = r\cos\varphi; \quad r\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\sin\varphi, \quad r\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \cos\varphi;$$

$$\frac{\partial r}{\partial y}\cdot\frac{\partial x}{\partial r} - \frac{\partial r}{\partial x}\cdot\frac{\partial y}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial r}{\partial y}\cdot\frac{\partial x}{\partial \varphi} - \frac{\partial r}{\partial x}\cdot\frac{\partial y}{\partial \varphi} = -r;$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y}\cdot\frac{\partial x}{\partial r} - \frac{\partial \varphi}{\partial x}\cdot\frac{\partial y}{\partial r} = -\frac{1}{r}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y}\cdot\frac{\partial x}{\partial \varphi} - \frac{\partial \varphi}{\partial x}\cdot\frac{\partial y}{\partial \varphi} = 0;$$

rner ist:

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{\partial n}{\partial r}\cdot\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial \varphi}\cdot\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad \frac{\partial n}{\partial y} = \frac{\partial n}{\partial r}\cdot\frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial n}{\partial \varphi}\cdot\frac{\partial \varphi}{\partial y};$$

$$\frac{\partial x}{\partial s} = \frac{\partial x}{\partial r}\cdot\frac{\partial r}{\partial s} + \frac{\partial x}{\partial \varphi}\cdot\frac{\partial \varphi}{\partial s}, \quad \frac{\partial y}{\partial s} = \frac{\partial y}{\partial r}\cdot\frac{\partial r}{\partial s} + \frac{\partial y}{\partial \varphi}\cdot\frac{\partial \varphi}{\partial s}.$$

Setzen wir diese vier Werte in die obige Gleichung von .eath ein, so resultirt:

$$\frac{n}{\varrho} = \frac{\partial n}{\partial y} \cdot \frac{\partial x}{\partial s} - \frac{\partial n}{\partial x} \cdot \frac{\partial y}{\partial s}$$
$$= \left( \frac{\partial r}{\partial y} \cdot \frac{\partial x}{\partial r} - \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{\partial y}{\partial r} \right) \frac{\partial n}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial s}$$
$$+ \left( \frac{\partial r}{\partial y} \cdot \frac{\partial x}{\partial \varphi} - \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{\partial y}{\partial \varphi} \right) \frac{\partial n}{\partial r} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial s}$$
$$+ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial x}{\partial r} - \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial y}{\partial r} \right) \frac{\partial n}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial r}{\partial s}$$
$$+ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial x}{\partial \varphi} - \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial y}{\partial \varphi} \right) \frac{\partial n}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial s}.$$

In Berücksichtigung der vorigen Gleichungen erhalten wir hieraus:

$$\frac{\partial n}{\partial y} \cdot \frac{d x}{d s} - \frac{\partial n}{\partial x} \cdot \frac{d y}{d s} = \frac{n}{\varrho} = \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial \varphi} \cdot \frac{d r}{d s} - r \frac{\partial n}{\partial r} \cdot \frac{d \varphi}{d s} \quad \text{(Staude).}$$

Wenn wir nun den Krümmungsradius $\varrho$ des Lichtstrahles durch Polarcoordinaten ausdrücken, so resultirt die Differentialgleichung:

$$(4) \qquad d\varphi - \frac{d\left(\frac{d r}{r\, d\varphi}\right)}{1 + \left(\frac{d r}{r\, d\varphi}\right)^2} = \frac{1}{n} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial \varphi}\, d r - r \frac{\partial n}{\partial r} \cdot d\varphi \right\}.$$

Wenden wir diese Gleichung auf unseren speciellen Fall an, so ist:

$$n = N_1 \frac{r^3}{R^3}, \quad \frac{\partial n}{\partial \varphi} = 0$$

und

$$\frac{-d\left(\frac{d r}{r\, d\varphi}\right)}{1 + \left(\frac{d r}{r\, d\varphi}\right)^2} = -3\, d\varphi, \quad \operatorname{arc\,ctg} \frac{d r}{r\, d\varphi} = -3\varphi + C.$$

Da

$$\frac{d r}{r\, d\varphi} = \operatorname{ctg} \tau_0 \text{ ist für } \varphi = 0^\circ,$$

so ist

$$C = \tau_0 \quad \text{und} \quad \frac{d r}{r\, d\varphi} = \operatorname{ctg}(\tau_0 - 3\varphi),$$

folglich die Lichtlinie wie in (2):

$$r^3 \sin(\tau_0 - 3\varphi) = R^3 \sin \tau_0.$$

**B. Bestimmung der Wellenfläche in der Kugel oder der Wellenlinie im Centralschnitte.**

Die Wellenflächen sind Orthogonalflächen zu den Strahlen-
scheln, wenn der Brechungsindex eine Function der Ent-
nung eines Massenpunktes vom Coordinatenanfangspunkte
Die Strahlen sind dann gekrümmt, die Strahlenbüschel
chweift. Wenn dagegen der Index nur abhängig von einer
htung in dem Medium ist und in dieser constant bleibt,
bei den Krystallen, so sind die Strahlen geradlinig und
Wellenflächen sind nur nach gewissen Richtungen ortho-
al, z. B. die Fresnel'schen Flächen. Der uns vorliegende
ll gehört der ersten Kategorie an.

1. *Die Wellenflächen in rechtwinkligen Coordinaten.* Man
let die Differentialgleichung der isogonalen Trajectorien mit
n Neigungswinkel $\delta$ aus:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\dfrac{dy}{dx} - \dfrac{dy'}{dx'}}{1 + \dfrac{dy}{dx}\cdot\dfrac{dy'}{dx'}},$$

$y'$ und $x'$ die Coordinaten des Lichtstrahles, $y$ und $x$ die
Trajectorie bedeuten. Dabei ist nach dem vorigen:

$$\frac{dy'}{dx'} = \frac{2xy + (y^2 - x^2)\operatorname{tg}\tau_0}{y^2 - x^2 - 2xy\operatorname{tg}\tau_0},$$

o

$$\operatorname{tg}\delta\left\{1 + \frac{2xy + (y^2 - x^2)\operatorname{tg}\tau_0}{y^2 - x^2 - 2xy\operatorname{tg}\tau_0} \times \frac{dy}{dx}\right\} + \frac{2xy + (y^2 - x^2)\operatorname{tg}\tau_0}{y^2 - x^2 - 2xy\operatorname{tg}\tau_0} - \frac{dy}{dx} = 0.$$

Eliminirt man hieraus $\operatorname{tg}\tau_0$ mittels der früheren Gleichung
Lichtcurve, nämlich:

$$\operatorname{tg}\tau_0 = \frac{y(y^2 - 3x^2)}{x(3y^2 - x^2) + R^3},$$

erhält man die Differentialgleichung der isogonalen Tra-
torie, speciell, wenn man $\delta = 90^0$ setzt, die Wellenlinie.
rzer geschieht dies bekanntlich, indem man $-(dx/dy)$ an
Stelle von $dy/dx$ setzt. Nach Einführung des Wertes
$\operatorname{tg}\tau_0$ erhält man:

$$(y^2 + x^2)^2 + (y^2 - x^2)R^3 + \frac{dy}{dx}\{y(y^2 + x^2)^2 + 2xyR^3\} = 0.$$

Das Integral hiervon, also die Gleichung der Wellenlinie, wird:

$$(x^2 + y^2)^3 + 6 R^3 (x^2 + y^2) x - 8 R^3 x^3 = R_0^6 - 2 R^3 R_0^3,$$

wo $R_0$ ein willkürlicher Wert von $x$ bei $y = 0$ ist. Führt man Polarcoordinaten ein, so wird

$$(5) \qquad r^6 - 2 R^3 r^3 \cos 3 \vartheta = R_0^6 - 2 R^3 R_0^3.$$

2. Einfacher gelangt man zu dieser Gleichung, wenn man in der Differentialgleichung den Lichtstrahl für Polarcoordinaten $-(r d\vartheta / d r)$ an die Stelle von $d r / r d\vartheta$ setzt, also:

$$\frac{r\, d\vartheta}{d r} = - \operatorname{ctg}(\tau_0 - 3 \vartheta).$$

Man eliminire zuvor $\tau_0$ mittels (2), woraus sich ergiebt:

$$3 \frac{d r}{r} = \frac{- R^3 \sin 3 \vartheta}{r^3 - R^3 \cos 3 \vartheta} d(3 \vartheta),$$

oder

$$3 r^2 d r - 3 \frac{d r}{r} R^3 \cos 3 \vartheta + R^3 \sin 3 \vartheta\, d(3 \vartheta)$$

und wenn man mit $2 r^3$ multiplicirt und integrirt, die Gleichung (5).

3. Auf eine andere Art lässt sich noch die Gleichung der Wellenlinie finden, wenn man ausgeht von den Relationen für die Lichtwege bei constanter Zeit. Wegen der Beziehungen $d s = v\, d t$, $n = v_0 : v$ ist:

$$(6) \qquad v_0 \int d t = \int n\, d s.$$

Wir gehen wieder von der Specialität $n = N_1 r^2 : R^2$ aus; danach ist für ein constantes $t$ verschiedener Strahlenlängen:

$$t_1 = \frac{N_1}{v_0 R^2} \int_0^\vartheta r^2 \sqrt{r^2 + \left(\frac{d r}{d \vartheta}\right)^2}\, d \vartheta.$$

Führen wir das Differential der Gleichung (2) der Lichtlinie ein, so ist:

$$t_1 = \frac{N_1}{v_0 R^2} \int_0^\vartheta - \tfrac{1}{3} R^3 \sin \tau_0 \frac{d(\tau_0 - 3 \vartheta)}{\sin(\tau_0 - 3 \vartheta)^2}$$

$$= \frac{N_1}{3 v_0 R^2} R^3 \sin \tau_0 \operatorname{ctg}(\tau_0 - 3 \vartheta),$$

er

$$t_1 = \frac{N_1}{8\,v_0\,R^2}\,r^3 \cos(\tau_0 - 3\,\vartheta) + C.$$

Nun ist für $t_1 = 0$, $\vartheta = 0$ der Radiusvector $r = R$, also

$$t_1 = \frac{N_1}{8\,v_0\,R^2}\,\{r^3 \cos(\tau_0 - 3\,\vartheta) - R^3 \cos\tau_0\}.$$

Für den Axenstrahl ist:

$$t_1 = \int\limits_R^{R_0} \frac{N_1\,r^2\,d\,r}{v_0\,R^2} = \frac{N_1}{3\,v_0\,R^2}\,\{R_0^3 - R^3\}.$$

ithin ist die Gleichung des Wellenzuges, welcher durch $= R_0$ geht:

$$r^3 \cos(\tau_0 - 3\,\vartheta) - R^3 \cos\tau_0 = R_0^3 - R^3. \tag{}$$

Hieraus ist mittels (2) der Parameter $\tau_0$ zu eliminiren. ı diesem Zwecke schreibe (7) in der Form:

$$r^3 \cos(\tau_0 - 3\,\vartheta) = R^3 \cos\tau_0 + (R_0^3 - R^3),$$

hebe zum Quadrat und addire das Quadrat von (2), woraus

$$r^6 = R^6 + 2\,R^3(R_0^3 - R^3)\cos\tau_0 + (R_0^3 - R^3)^2.$$

Aus (2) folgt weiter:

$$\cos\tau_0\,.\,r^3 \sin 3\,\vartheta = \sin\tau_0\,(r^3 \cos 3\,\vartheta - R^3)$$

ıd aus (7):

$$\cos\tau_0\,(r^3 \cos 3\,\vartheta - R^3) + \sin\tau_0\,r^3 \sin 3\,\vartheta = R_0^3 - R^3.$$

Eliminirt man aus den beiden letzten Gleichungen $\sin\tau_0$, resultirt:

$$\cos\tau_0\,(r^6 - 2\,r^3\,R^3 \cos 3\,\vartheta + R^6) = (R_0^3 - R^3)(r^3 \cos 3\,\vartheta - R^3).$$

Setzen wir den Wert von $\cos\tau_0$ in (8) ein, so erhalten r wieder die Gleichung (5):

$$r^6 - 2\,r^3\,R^3 \cos 3\,\vartheta + R^6 = (R_0^3 - R^3)^2.$$

Es ist bekannt, dass bei allen Bestimmungen der orthonalen Trajectorien die Elimination des Parameters $\tau_0$ vielch auf unüberwindliche Schwierigkeiten stösst.

Rostock, 2. April 1901.

(Eingegangen 8. April 1901.)

## 9. *Glimmentladung in Gasgemischen;* *von W. Heuse.*

§ 1. E. Wiedemann[1]) erhitzte ein Geissler'sches Rohr, in dem sich ausser Stickstoff von 10 mm Druck tropfbares Quecksilber befand. Es zeigte sich, dass mit steigender Temperatur die Quecksilberlinien allmählich an die Stelle der Stickstofflinien treten und bei 240°, d. h. bei einem Quecksilberdampfdruck von 57 mm, allein sichtbar sind. Diese Erscheinung erklärt er dadurch, dass der Strom nur durch die Quecksilbermolecüle geht und diese daher den Strom allein leiten.

Dasselbe Ergebnis erhielt er bei Versuchen mit Wasserstoff anstatt Stickstoff.

Ferner hat P. Lewis[2]) gezeigt, dass schon eine äusserst geringe Menge Quecksilberdampf, dem Wasserstoff beigemischt, auf die Lichtintensität seines Spectrums einen sehr starken Einfluss ausübt. So reducirte Quecksilberdampf von 0,00135 mm Druck (Sättigungsdruck bei 21°), Wasserstoff von 3 mm Druck bei Zimmertemperatur beigemischt, die Helligkeit des Wasserstoffspectrums auf weniger als die Hälfte, wobei die Quecksilberlinien sehr stark hervortraten.

Es ist hiernach also wenig Wasserstoff und Stickstoff im Quecksilberdampf in Geissler'schen Röhren spectralanalytisch sehr schwer oder gar nicht, wenig Quecksilberdampf im Wasserstoff und Stickstoff sehr leicht nachzuweisen.

Ebenso ist nach Collie und Ramsay[3]) wenig Wasserstoff und Stickstoff im Helium leicht, weniger als 10 Proc. Helium in Stickstoff und Wasserstoff gar nicht spectralanalytisch nachzuweisen.

Diese Thatsachen führten auf die Frage danach, wie ein Gasgemisch bei der Glimmentladung den elektrischen Strom leitet.

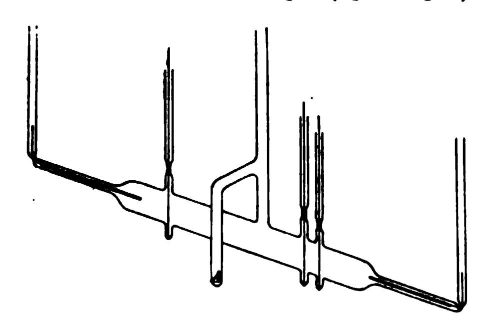
1) E. Wiedeman, Wied. Ann. **5.** p. 500. 1878.

2) P. Lewis, Wied. Ann. **69.** p. 398. 1899.

3) J. N. Collie u. W. Ramsay, Zeitschr. f. physik Chem. **19.** p. 701. 1896.

§ 2. Um der Beantwortung dieser Frage näher zu treten, ıbe ich ein Gemisch von Stickstoff und Quecksilberdampf zur ıtersuchung gewählt und zunächst den Potentialgradienten *G* : positiven ungeschichteten Licht bestimmt: 1. im Stickstoff, im Quecksilberdampf, 3. in einem Gemisch beider Subınzen.

§ 3. Die Messung geschah durch Platinsonden, die sich genau gemessenem Abstande voneinander befanden (ca. 1 cm) ı constantem von einer Hochspannungsbatterie von 2000 Volt iefertem Strome. Das Geissler'sche Rohr hatte 2,4 cm rchmesser und 18,5 cm Länge (vgl. Figur). Bei allen



ssungen wurden Stahlelektroden benutzt. Der Ansatz *A* nnte in eine Kältemischung gesenkt werden, sodass der im hre befindliche Quecksilberdampf zum Teil in den Ansatz ıeindestillirte, wodurch der gewünschte, der Temperatur der ltemischung entsprechende Quecksilberdampfdruck hergestellt rde.

Ausserdem konnte in dem Ansatze auf die von Warburg[1]) gegebene Weise Natrium erzeugt werden, um den letzten st von Sauerstoff aus dem Stickstoff zu entfernen. Ich betzte zu den Messungen den argonhaltigen atmosphärischen ckstoff, der durch weissen Phosphor von Sauerstoff, alsdann ı Kohlensäure und Wasser befreit wurde.

Das Versuchsrohr befand sich in einem doppelwandigen ernen Ofen. Es wurde durch Erhitzen und Auspumpen glichst gereinigt. War dies erreicht, so wurde Stickstoff ıgelassen und der Druck hergestellt, bei dem das positive

1) E. Warburg, Wied. Ann. 40. p. 1. 1890.

Licht die gewünschte Länge hatte, keine Schichten zeigte, und der Strom constant war; das letztere wurde mittels eines in die Strombahn eingeschalteten Telephons festgestellt. Dann wurde das Rohr abgeschmolzen. Es war vorteilhaft, dies bei der Temperatur vorzunehmen, bis zu der die Versuche angestellt werden sollten, da im Falle, dass das Abschmelzen bei Zimmertemperatur stattfand, beim Erwärmen das positive Licht sich leicht verkürzte. Hierdurch wurden die Messungen gestört. Es befand sich nämlich in diesem Falle die von der Anode entferntere Sonde an der Grenze des positiven Teiles der Entladung, wo nach Graham[1]) der Potentialgradient geringer ist, als im positiven Licht, dadurch wurde dann auch die Potentialdifferenz zwischen den Sonden geringer. Der Fehler betrug bis zu 20 Proc.

Die Potentialdifferenzen wurden mit einem Thomson'schen Quadrantelektrometer gemessen, dessen Bau in der Arbeit des Hrn. Graham[2]) ausführlich beschrieben ist. Um den Gradienten im positiven Licht zu bestimmen, wurden die beiden Sonden mit je einem Quadrantenpaar verbunden, die Nadel zuerst mit dem einen, dann mit dem anderen Quadrantenpaar. Ist $A$ das Mittel aus beiden Ausschlägen, so ergiebt sich

$$V = C . \sqrt{A} .$$

Bei der Messung des Kathodengefälles wurde ein Quadrant durch eine zur Erde geleitete Platte ersetzt, die drei anderen Quadranten, sowie die Nadel auf das gleiche Potential der betreffenden Sonde geladen. Die Kathode war in diesem Falle zur Erde abgeleitet.

Zur Bestimmung der Stromstärke war ein Wiedemann'sches Galvanometer eingeschaltet, bei dem ein Strom von $4,5 . 10^{-7}$ Amp. einen Ausschlag von einem Scalenteil ergab.

Zu den Druckmessungen wurde ein Quecksilbermanometer mit etwa 12 mm weiten Schenkeln benutzt; es war von beiden Seiten her ausgepumpt und dann der eine Schenkel zugeschmolzen worden. Abgelesen wurde mit einem Bamberg'schen Kathetometer, welches $^1/_{100}$ mm angab. Nach der von

---

1) W. P. Graham, Wied. Ann. **64**. p. 49. 1898.
2) l. c.

ntgen[1]) angegebenen Art stellte ich auf die Quecksilber-
ppen ein.

§ 4. Das positive Licht bildete eine gleichförmig leuch-
ıde, fast den ganzen Querschnitt des Rohres ausfüllende
ule, gegen die Kathode etwas abgerundet und von der Anode
rch eine schmale, etwas dunkle Stelle getrennt. Auf der
ıode selbst war eine hellleuchtende Lichthaut vorhanden.
ıch Graham[2]) ist in diesem Falle der Gradient im positiven
cht, abgesehen von der Grenzschicht, constant. Es genügte
her für die Messung des Gradienten im positiven Licht,
ınn ich zwei etwa in der Mitte des positiven Lichtes an-
brachte Sonden benutzte.

Für den Gradienten im Stickstoff bei verschiedenen Tem-
raturen ergaben sich die in Tab. I zusammengestellten Werte.

Tabelle I.

$p = 1{,}4$ mm bei 22°.
$i = 0{,}6 \cdot 10^{-3}$ Amp.

| $t$ | $G_N$ | $t$ | $G_N$ |
|---|---|---|---|
| 22 | 37,4 | 128 | 37,5 |
| 53 | 38,2 | 153,3 | 37,5 |
| 78 | 39,1 | 173,6 | 37,8 |
| 103 | 38,7 | 201,1 | 37,3 |
| 113 | 38,8 | | |

Zum Vergleiche führe ich an, dass nach den Versuchen
n A. Herz[3]) sich für die vorliegenden Verhältnisse $G_N = 37{,}5$
geben würde.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass $G_N$ bei con-
ınter Dichte von der Temperatur unabhängig ist. In Bezug
ıf diesen Einfluss der Temperatur auf $G_N$ hat Hr. Schmidt[4])
ısselbe Resultat erhalten, wie ich.

§ 5. Potentialgradient im gesättigten Quecksilberdampf $G_q$.
as möglichst gut, wie oben beschrieben, evacuirte und von

1) W. C. Röntgen, Pogg. Ann. 148. p. 586. 1873.
2) W. P. Graham, l. c.
3) A. Herz, Wied. Ann. 54. p. 244 ff. 1895.
4) G. C. Schmidt, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 1.
r. 15. p. 265. 1899; Ann. d. Phys. 1. p. 625. 1900.

den occludirten Gasen befreite Rohr enthielt tropfbares Quecksilber. Es wurde stark erhitzt, damit durch den Quecksilberdampf etwa noch vorhandenes Gas absolut entfernt wurde, und dann in diesem Zustande von der Pumpe abgeschmolzen. Der dunkle Raum wurde sehr schmal, doch verschwand er nicht vollständig. Bei Temperaturen über 200° umfasste das positive Licht das Kathodenlicht, durch eine schmale dunkle Schicht von ihm getrennt. Das dann noch aus dem Ofen herausragende kurze Ende des Zuleitungsrohres wurde nach dem Abkühlen auch abgeschmolzen, sodass ein schädlicher Raum durchaus vermieden werden konnte, und in dem Rohre sicher gesättigter Dampf, welcher der Ofentemperatur entsprach, vorhanden war.

Die Versuche waren nur in einem beschränkten Temperaturintervall ausführbar, da unter 160° der Strom inconstant wurde, über 200° die Entladung aussetzte.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate wurden durch graphische Interpolation aus drei Versuchsreihen erhalten.

Tabelle II.

$i = 0,35 \,.\, 10^{-3}$ Amp.

| $t$ | $p$ | $G_q$ | $\frac{G_q}{p}$ |
|---|---|---|---|
| 162,6 | 4,84 | 11,2 | 2,31 |
| 170 | 6,41 | 12,7 | 1,98 |
| 180 | 9,23 | 14,8 | 1,61 |
| 190 | 13,07 | 16,9 | 1,29 |
| 197,3 | 16,71 | 18,6 | 1,11 |

Hierbei will ich bemerken, dass die grösste Abweichung der Werte, aus denen $G_q$ interpolirt ist, 3 Proc. betrug.

Auffällig ist der kleine Wert der Gradienten im Quecksilberdampf. Nach A. Herz[1]) beträgt er bei 4 mm Druck für Stickstoff 89,3, für Wasserstoff 63,8 Volt bei einer Rohrweite von 25 mm. Der Einfluss des Unterschiedes der Röhren-

1) A. Herz, l. c.

ite von 1 mm, der zwischen dem Herz'schen und meinem rsuchsrohr besteht, fällt übrigens bei einem Druck von 4 mm cht mehr ins Gewicht. Das Verhältnis $G/q$ nimmt, wie bei ickstoff und Wasserstoff, mit zunehmendem Drucke ab, doch höherem Maasse als bei diesen Gasen.

§ 6. Potentialgradient in dem Gemisch von Stickstoff id Quecksilberdampf ($G_g$).

Tabelle III.

$p_{N_{18°}} = 1{,}2$ mm. $i = 0{,}35 \,.\, 10^{-3}$ Amp.

| $t$ | $p_q$ | $G_g$ | $G_q$ | $G_g - G_q$ | $\frac{G_g}{p_N + p_g}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 18 | 0,00105 | 35,4 | — | — | — |
| 58,3 | 0,0167 | 31,1 | — | — | — |
| 70 | 0,050 | 29,2 | — | — | — |
| 77 | 0,0725 | 28,6 | — | — | — |
| 81 | 0,0984 | 27,8 | — | — | — |
| 86 | 0,1315 | 27,5 | — | — | — |
| 91 | 0,1747 | 27,3 | — | — | — |
| 97 | 0,243 | 27,4 | — | — | — |
| 106 | 0,390 | 29,0 | — | — | — |
| 120 | 0,779 | 34,1 | — | — | — |
| 131 | 1,297 | 37,1 | — | — | — |
| 142 | 2,10 | 42,2 | — | — | — |
| 154,3 | 3,49 | 48,3 | — | — | — |
| 162,4 | 4,81 | 52,9 | 11,1 | 41,8 | 8,8 |
| 170,5 | 6,54 | 57,4 | 12,8 | 44,6 | 7,42 |
| 182,7 | 10,16 | 62,4 | 15,3 | 47,1 | 5,49 |
| 192 | 14,01 | 67,8 | 17,4 | 49,6 | 4,40 |

Aus diesen Versuchen ergiebt sich die merkwürdige Thatache, dass die Beimengung einer kleinen Menge Quecksilberampf zum Stickstoff den Gradienten im ungeschichteten ositiven Licht erniedrigt. Er sinkt von 35,4 Volt bei 18° $p_q = 0{,}00105$) auf 27,3 Volt bei 91° (0,175), wo er den kleinsten Wert erreicht, um dann wieder zu steigen.

Auf Grund dieses Ergebnisses war anzunehmen, dass der Gradient im quecksilberdampffreien Stickstoff noch grösser als 35,4 Volt wäre. Um dies festzustellen, versah ich das Ver-

suchsrohr mit einem seitlichen Ansatz (vgl. Figur), der in eine Kältemischung von $-20^0$ bez. $-79^0$ eingetaucht werden konnte; infolge dessen herrschte auch in dem Versuchsrohr nach einer entsprechenden Wartezeit der dieser Temperatur entsprechende Quecksilberdampfdruck. Aus der Constanz der Ausschläge konnte festgestellt werden, wann der Diffusionsvorgang beendigt war.

Tabelle IV.

$p_N = 0,98$ mm. $i = 0,17 \cdot 10^{-3}$ Amp.

| $t$ | $G$ | $p_q$ |
|---|---|---|
| $+18^0$ | 34,5 | $105 \cdot 10^{-6}$ |
| $-20$ | 35,6 | $1,6 \cdot 10^{-6}$ |
| $-79$ | 35,7 | $0,0027 \cdot 10^{-6}$ |
| $+18^0$ | 34,6 | $105 \cdot 10^{-6}$ |

Tab. IV zeigt, dass, wie zu erwarten war, die völlige Entfernung von Quecksilberdampf noch ein weiteres Ansteigen des Gradienten im positiven Licht zur Folge hat, deutlich bemerkbar allerdings nur bei einer Abkühlung bis $-20^0$, da die durch weitere Temperaturerniedrigung hervorgebrachte Vergrösserung von $G$ innerhalb der Beobachtungsfehler liegt.

Die Tab. III und IV ergeben also das Resultat, dass Quecksilber auch in sehr kleinen Mengen den Gradienten vermindert. Er sinkt bei einer Erwärmung von $-79^0$ auf $91^0$, um ca. 9,5 Volt. Dann steigt er wieder. Aus den Temperaturen, für welche $G_q$ aus Tab. II bekannt ist, sind die Werte von $G_q$ und $G_g - G_q$ in die Tab. III aufgenommen. Letztere steigen mit wachsendem Quecksilberdampfdruck.

§ 7. Kathodengefälle in dem Gemisch von Stickstoff und Quecksilberdampf. Zur Ergänzung der beschriebenen Versuche habe ich noch den Einfluss des Quecksilberdampfes auf das normale Kathodengefälle des reinen Stickstoffs bestimmt. Um im Stickstoff das normale und constante Kathodengefälle zu erhalten, war durch Natrium in statu nascendi nach Warburg's Angabe der letzte Rest von Sauerstoff entfernt. Die Messung des Kathodengefälles ergab den Wert 230 Volt. Warburg findet 232 Volt.

### Tabelle V.

**Quecksilberdampf-Kathodengefälle. $i = 0{,}02 \cdot 10^{-3}$ Amp.**

| $t$ | $p$ | $E$ | $t$ | $p$ | $E$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 164 | 5,09 | 393 | 180 | 9,25 | 386 |
| 171 | 6,54 | 383 | 190 | 13,08 | 393 |
| 178 | 8,62 | 378 | 198 | 17,14 | 400 |

Die Werte für das Kathodengefälle an Stahlelektroden m Quecksilberdampf ergeben sich aus Tab. V. Der Mittelvert beträgt 389 Volt. Warburg findet bei Anwendung einer Quecksilberkathode 340 Volt.

Befand sich in dem Versuchsrohr ausser Stickstoff tropfbares Quecksilber, so ergaben sich als Werte für das Kathodengefälle bei verschiedenen Temperaturen die in Tab. VI angegebenen.

### Tabelle VI.

$p_N = 1{,}8$ mm.

| $t$ | $E$ | $p_q$ | $i$ |
|---|---|---|---|
| 15 | 230 | 0,00105 | $0{,}39 \cdot 10^{-3}$ |
| 70 | 230 | 0,05 | $0{,}39 \cdot 10^{-3}$ |
| 108 | 245 | 0,38 | $0{,}39 \cdot 10^{-3}$ |
| 122 | 258 | 0,82 | $0{,}39 \cdot 10^{-3}$ |
| 142 | 304 | 2,10 | $0{,}34 \cdot 10^{-3}$ |
| 171 | 364 | 6,54 | $0{,}24 \cdot 10^{-3}$ |
| 188 | 418 | 10,16 | — |

Wie Tab. VI zeigt, fängt der gesättigte Quecksilberdampf on einer Temperatur zwischen 70° und 100° an, das Kathodengefälle merklich zu steigern.

(Eingegangen 2. April 1901.)

## 10. *Glimmentladung im Helium;*
## *von W. Heuse.*

---

§ 1. Collie und Ramsay[1]) haben einige Versuche über die elektrische Entladung im Helium angestellt. Nach ihnen „zeigt eine Plücker'sche Röhre die Erscheinungen einer Vacuumröhre schon bei gewöhnlichem atmosphärischem Druck".

Zur näheren Untersuchung des von Collie und Ramsay gefundenen Resultates, habe ich die im Folgenden beschriebenen Messungen ausgeführt.

Bei den Versuchen wurde ein Geissler'sches Rohr von derselben Art wie bei der Untersuchung der Glimmentladung in einem Gasgemisch benutzt; beobachtet wurde:

1. der Potentialgradient im positiven Glimmlicht, 2. das Kathodengefälle, 3. der Verlauf des Gradienten durch das ganze Rohr, 4. das Spectrum des Heliums.

§ 2. Das benutzte Helium wurde durch Erhitzen von Cleveit gewonnen (vgl. Fig. 1). Es entwickelte sich langsam —




Fig. 1.

im Durchschnitt aus 40 g Mineral in der Minute $^1/_8$ ccm von Atmosphärendruck. Die Entwickelung konnte mindestens 20 Stunden fortgesetzt werden.

§ 3. Um das im Entwickelungsapparat befindliche Helium nicht zu verlieren und auch bei den späteren Versuchen möglichst ohne Verluste arbeiten zu können, wurde ein der Töpler'schen Quecksilberluftpumpe nachgebildeter Pumpapparat benutzt. Die Construction ist aus Fig. 2 ersichtlich. Die Rohrenden *m* und *n* sind gemeinsam mit dem Entwickelungsapparat verbunden. Nachdem alle Hähne geöffnet sind, wird durch *c* das ganze System ausgepumpt, dann *c* geschlossen

---

1) J. N. Collie u. W. Ramsay, Zeitschr. f. phys. Chem. 19. p. 701. 1896.

› Gasentwickelung beginnt. Nach ihrer Beendigung wird hn *a* geschlossen und das Quecksilbergefäss *R* gehoben, Capillare *h* gefüllt ist; das nach diesem ersten Pumpen-lem capillaren Teil zurückbleibende Quecksilber schliesst las im Behälter *A* befindliche Gas ab. Durch fort-es Pumpen kann nun alles twickelungsapparat befind-las in den Behälter *A* be- werden. Dessen Dimen-sind so abgepasst, dass der des in ihm aufgespeicherten denjenigen der in der Ca-ı *h* befindlichen Quecksilber-icht überschreitet, das Gas unter Barometerverschluss selbst wenn der übrige ıt ganz evacuirt ist. Ist schehen, so schaltet man n *m* und *n* das Versuchs-sowie ein Rohr mit Reini-itteln ein; das Helium ist .ddessen durch den Baro-erschluss vor Verunreini-eschützt. Der Apparat kann ieder ausgepumpt und nach sen von *c* und Oeffnen von *a* elium gefüllt werden. Das chte Gas wird durch *b* gepumpt. Dieser Vorgang eliebig oft wiederholt werden und es wird ihm erst durch ıchbarwerden des Hahnes *a* eine Grenze gesetzt. Be-lies einzutreten, so hebt man das Quecksilber bis *a* und dadurch alles Gas aus dem Reservoir in den Versuchs-t. Schliesst man nun *d*, so kann man *a* frisch fetten ter Verlust des zwischen *a*, *c* und *d* befindlichen Gases. Vereinigung der Hähne *a* und *c* zu einem Dreiweghahn sich dieser schädliche Raum noch verkleinern. Nach uspumpen dieses Raumes ist der Apparat wieder wie zu benutzen.

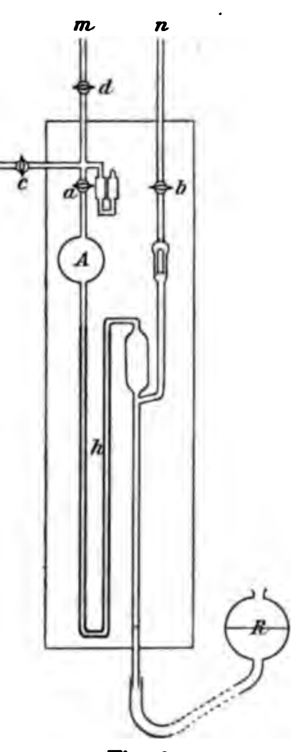


Fig. 2.

§ 4. Wenn bei Herabsetzung des Druckes in einem Geissler'schen Rohre Glimmentladung eintritt, so verbindet zuerst ein schmaler leuchtender Streifen die beiden Elektroden. Wird der Druck mehr und mehr verringert, so tritt zunächst der Faraday'sche dunkle Raum deutlich auf, mehr und mehr sich verlängernd, wobei der positive Büschel breiter und kürzer wird und sich alsdann in hinreichend weiter Röhre auf eine Lichthaut an der Anode zusammenzieht, um sich hierauf weiter zu verlängern und schliesslich in helle und dunkle Schichten zu zerfallen.

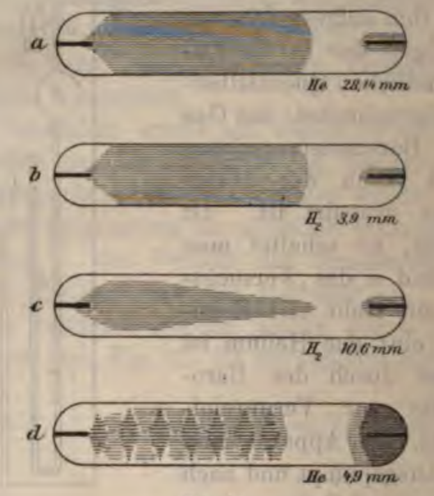



Fig. 3.

Die Drucke, bei welchen die verschiedenen Stadien der Glimmentladung auftreten, sind für die verschiedenen Gase verschieden, höher im Wasserstoff als im Stickstoff, höher im Helium als im Wasserstoff. Aus den Abbildungen (Fig. 3 *a—d*) sieht man, dass bei einem Druck von 28,1 mm Helium ungefähr dasselbe Bild zeigt, wie Wasserstoff bei 3,9 mm. Der an die Röhrenwand anschliessende positive Büschel war 114 mm, der dunkle Raum 36 mm lang. In Wasserstoff von 10,6 mm Druck hatte der positive Büschel die Glaswand noch nicht erreicht und erstreckt sich mit zugespitztem Ende bis beinahe an die Kathode.

Die Schichtenbildung beginnt beim Helium schon zwischen

5—6 mm Druck. (Um ein klareres Bild zu erhalten, ist die photographische Aufnahme erst bei 4,9 mm gemacht.) Bei Wasserstoff konnte ich wegen der Unruhe des Lichtes diese Erscheinung, die ungefähr bei 1 mm Druck auftritt, nicht photographiren, da die Expositionszeit 30 Secunden betrug.

§ 5. Hierunter folgen die Angaben für den in der gewöhnlichen Weise mittelst Sonden bestimmten Potentialgradienten $G$ in Volt per cm im positiven ungeschichteten Licht im Helium.

Tabelle I.

$i = 0{,}52 \,.\, 10^{-8}\, A.$

| $p$ | $G$ | $\frac{G}{p}$ | $p$ | $G$ | $\frac{G}{p}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 5,18 | 15,2 | 2,93 | 8,73 | 24,8 | 2,84 |
| 6,08 | 17,7 | 2,91 | 9,64 | 26,7 | 2,77 |
| 6,68 | 19,3 | 2,89 | 10,46 | 28,9 | 2,77 |
| 7,36 | 20,8 | 2,82 | 11,44 | 31,5 | 2,75 |
| 8,00 | 22,7 | 2,84 | 12,53 | 34,0 | 2,72 |

Die folgende Tabelle soll zur Vergleichung des Verhaltens verschiedener Gase dienen. Der Röhrendurchmesser, auf welchen sich die Beobachtungen beziehen, und welcher den Gradienten zwar merklich, aber nicht bedeutend beeinflusst, ist mit verzeichnet.

Tabelle II.

| | Quecksilber | Helium | Helium | Wasserstoff | Stickstoff |
|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | 13,1 | 12,5 | 0,8 | 8,37 | 8,0 |
| $2R$ | 24 mm | 25 | 25 | 15 | 15 |
| $G$ | 16,9 | 34 | 22,7 | 112 | 156,8 |
| $\frac{G}{p}$ | 1,29 | 2,72 | 2,84 | 13,4 | 19,6 |
| Beobachter | Heuse | Heuse | Heuse | Herz | Herz |

Ordnet man also die betrachteten Gase nach steigendem Wert des unter gleichen Verhältnissen genommenen Gradienten, so erhält man die Reihenfolge: Quecksilber, Helium, Wasserstoff, Stickstoff.

$G/p$ nimmt nach Tab. II beim Helium, wie bei anderen Gasen, mit zunehmendem Drucke ab; diese Abnahme von $G/p$ ist am bedeutendsten beim Quecksilber, dann folgen Stickstoff und Wasserstoff, die gleiches Verhalten zeigen: am geringsten ist die Aenderung beim Helium.

§ 6. Die Tab. III giebt die Werte für das normale Kathodengefälle im Helium und zwar in einem 2,5 cm weiten Rohr. Dieselbe Messung habe ich mit dem 4,5 cm weiten Rohr, welches mit beweglichen Sonden versehen war, ausgeführt und fand übereinstimmend $E = 253$ Volt, während Hr. Strutt[1]) 226 Volt angiebt. Möglicherweise hatte er reineres Gas zur Verfügung.

Tabelle III.

$i = 0{,}05 \,.\, 10^{-3}$ Amp.

| $p$ | $E$ | $p$ | $E$ |
|---|---|---|---|
| 14,8 | 253 | 8,4 | 251,5 |
| 11,4 | 251 | 6,3 | 251 |
| 10,7 | 249 | 5,3 | 253 |
| 9,7 | 251 | | |

§ 7. Schliesslich habe ich noch den Potentialverlauf im ganzen Rohr bestimmt. Zu dieser Untersuchung wurden etwa 2,5 mm voneinander entfernte bewegliche Platinsonden benutzt, wie sie W. P. Graham anwandte und in seiner Arbeit näher beschrieben hat.[2]) Hierbei zeigte sich die Schwierigkeit, dass die Potentialdifferenzen von 2—4 Volt zu klein waren, um bei idiostatischer Schaltungsweise des Elektrometers gemessen werden zu können. Es musste daher die heterostatische Schaltung angewandt werden.

Erteilt man der Nadel bez. den Quadrantenpaaren die Potentiale $N$, $Q_1$, $Q_2$, so erhält man für den Ausschlag $A_1$ die Gleichung:

$$A_1 = \alpha(Q_1 - Q_2)[N - \tfrac{1}{2}(Q_1 + Q_2)], \tag{1}$$

worin $\alpha$ die Elektrometerconstante bedeutet. Wie Gleichung (1) zeigt, kann $(Q_1 - Q_2)$ bei constantem Nadelpotential nur dann

1) R. J. Strutt, Phil. Mag. **49**. p. 293. 1900.

2) W. P. Graham, Wied. Ann. **64**. p. 49. 1898.

dem Ausschlage $A_1$ proportional gesetzt werden, wenn $\frac{1}{2}(Q_1 + Q_2)$ gegen $N$ klein ist und vernachlässigt werden kann. Im vorliegenden Falle konnte dies aber durchaus nicht geschehen, und es war daher nicht möglich, aus Gleichung (1) die Potentialdifferenz zu berechnen, da sie zwei unbekannte Grössen $(Q_1 - Q_2)$ und $(Q_1 + Q_2)$ enthält.

Erteilt man nun aber der Nadel das gleiche, aber entgegengesetzt elektrische Potential, so erhält man die Gleichung:

$$(2) \qquad A_2 = \alpha(Q_1 - Q_2)[-N - \tfrac{1}{2}(Q_1 + Q_2)].$$

Subtrahirt man jetzt Gleichung (2) von Gleichung (1), so fällt $\frac{1}{2}(Q_1 + Q_2)$ heraus und man erhält:

$$(3) \qquad A_1 - A_2 = \alpha(Q_1 - Q_2)\,2\,N,$$

$$(4) \qquad \alpha = \frac{A_1 - A_2}{(Q_1 - Q_2)\,2\,N}.$$

Aus Gleichung (4) lässt sich unter Benutzung bekannter Nadel- und Quadrantenpotentiale die Elektrometerconstante $\alpha$, und wenn sie bekannt ist, aus der Differenz der Ausschläge, die durch Vertauschung des Vorzeichens der Nadelladung entstehen, jede Potentialdifferenz nach Gleichung (3) berechnen. Bei dieser Methode muss sehr genau darauf geachtet werden, dass die Lage der Nadel beiden Quadrantenpaaren gegenüber genau symmetrisch ist; ein Kriterium hierfür ist die Thatsache, dass bei gleicher Ladung der Quadranten die Nadel ihre Stellung nicht ändert, welches auch ihr Potential sei. Diese Stellung musste öfter controlirt werden, da der Einfluss der Temperatur und Luftfeuchtigkeit auf den Coconfaden der Aufhängung den Nullpunkt von Tag zu Tag etwas änderte.

Da es bei der Messung des Potentialverlaufes nicht darauf ankommt, den absoluten Wert des Gradienten zu bestimmen, sondern dessen Aenderung, so gebe ich nur eine graphische Darstellung des Verlaufes, in der als Abscisse die Entfernung der Sonden von der Anode, als Ordinate die direct abgelesene Potentialdifferenz der Sonden eingetragen ist. Die Fig. 4 bezieht sich auf diejenige Entladungsform bei der die Anode von einer dünnen Lichthaut bedeckt ist, während der übrige Teil des Rohres dunkel bleibt. Es gelang mir nicht, eine

andere Glimmerscheinung herbeizuführen, was wohl durch die Weite des Rohres verursacht ist. Wie die Fig. 4 zeigt, hat der Gradieut vor der Kathode ein starkes Minimum, vor der Anode ein etwas schwächeres; etwa in der Mitte des Rohres erreicht er ein Maximum. Graham findet im Stickstoff bei

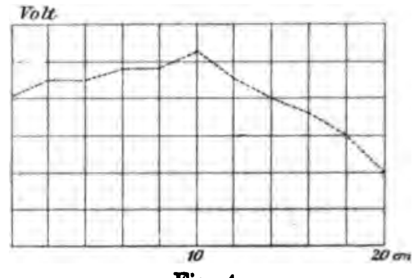



Fig. 4.

dieser Entladungsform einen ganz ähnlichen Verlauf, nur mit dem Unterschiede, dass dort das Maximum ziemlich nahe an der Anode liegt.

§ 8. Bei der spectroskopischen Betrachtung zeigte das Kathodenlicht nur die bekannten Heliumlinien, während das Spectrum des Anodenlichtes ein anderes Aussehen hatte. Anfangs glaubte ich ein zweites Heliumspectrum vor mir zu haben, doch konnte ich die an der Kathode nicht bemerkten Linien auf Verunreinigung durch Stickstoff zurückführen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. E. Warburg, für seine Anregung und vielseitige Unterstützung während dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

(Eingegangen 2. April 1901.)

## 11. *Ueber Gitterbeobachtungen;*
## *von L. Zehnder.*

Stellt man in bekannter Weise einen Spalt einem Reflexionsbeugungsgitter gegenüber, so erhält man bei Beleuchtung des Spaltes mit Natriumlicht in den Beugungsspectren die beiden hellen Natriumlinien um so schärfer begrenzt, je genauer Spalt und Gitterlinien einander parallel gestellt werden. Ist aber das benutzte Natriumlicht sehr intensiv, so können verbreiterte Natriumbeugungsbilder erhalten werden, im wesentlichen aus zwei hellen Banden bestehend, von denen jede in ihrer Mitte von einer ganz scharfen dunkeln Linie durchsetzt ist. Diese dunkeln Linien erinnern an die dunkeln Absorptionslinien bei der Umkehrung des Natriumspectrums. Es drängt sich daher von selbst die Vermutung auf, dieselben seien in der That Absorptionslinien, hervorgebracht durch die weniger heisse, den intensivsten Flammenkegel umgebende Flammenhülle. Man erhält die Erscheinung längere Zeit unverändert durch Verdampfen von Natriumsalzen, mit denen Asbestdochte, Platindrahtbündel oder dergleichen eingerieben bez. erfüllt sind, in der Glasbläserlampe, namentlich aber im Linnemann'schen mit Leuchtgas und Sauerstoff gespeisten Brenner.

An den dunkeln Natriumabsorptionslinien ist schon vor einigen Jahren das von Zeeman entdeckte Phänomen beobachtet worden. Man erhielt eine Verbreiterung und sogar eine richtige Aufsplitterung der genannten dunkeln Linien, wenn das Natriumlicht aus einem starken Magnetfeld hervorging.

Bei Anlass einer Vergleichung der Wirkung von Michelson's Stufengitter mit derjenigen von Rowland's Concavgitter bezüglich des Zeeman'schen Phänomens habe ich

gleichfalls eine deutliche Aufsplitterung jener mit Hülfe des Rowlandgitters erzeugten dunkeln Natriumlinien erhalten, wenn das emittirte Natriumlicht aus einem starken Magnetfeld hervorging. Während ich aber zuerst den ursprünglichen Zeeman'schen Versuchen entsprechend bei Beobachtung senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien eine Aufsplitterung jeder dunkeln Natriumlinie in drei Einzellinien erwartete, fand ich nur eine Aufsplitterung von jeder derselben in zwei scharf gesonderte Einzellinien; überdies war die Aufsplitterung für beide Natriumlinien etwas ungleich gross. Mit dem Nicol analysirt zeigte sich dann, dass in jeder Nicolstellung jede der beiden dunkeln Natriumlinien in zwei Einzellinien aufgesplittert wird, allerdings von ungleicher Aufsplitterungsbreite für die beiden Hauptstellungen des Nicols; daher muss das nach der Kraftlinienrichtung und das senkrecht zu derselben polarisirte emittirte Licht für jede der beiden Natriumlinien je zwei verschiedene Wellenlängen besitzen können[1]), wenn es wenigstens gestattet ist, jene dunkeln Natriumlinien als Absorptionslinien aufzufassen, hervorgerufen durch Natriumteilchen, die selber Licht auszusenden vermögen.

Nun ist wohl die Beobachtung bemerkenswert, dass man unter geeigneten Versuchsbedingungen ohne magnetische Einwirkungen, nur durch Intensitätsänderungen der Lichtquelle allein, ganz ähnliche Aufsplitterungen der dunkeln Natriumlinien erhalten kann. Um wenigstens von der Möglichkeit solcher Erscheinungen uns Rechenschaft zu geben, wollen wir über die betreffenden, in den Beugungsspectren zu erwartenden Intensitätsverhältnisse einige Rechnungen anstellen.

Wir nehmen an, ein Spalt werde im Krümmungsmittelpunkt des Concavgitters parallel den Gitterlinien, senkrecht und symmetrisch zu der optischen Axe des Gitters aufgestellt. Er werde beleuchtet mit monochromatischem Licht von der Wellenlänge $\lambda$, das der optischen Gitteraxe parallel auf ihn fällt. Der Einfachheit halber untersuchen wir nur die Vorgänge, die sich im isotropen Medium in einer Ebene durch die genannte optische Axe und senkrecht zu den Gitterlinien abspielen.

---

1) Vgl. auch P. Zeeman, Arch. Néerl. (II) 5. p. 237. 1900.

Sei $C$ (Fig. 1) die Spaltmitte, $M$ die Gittermitte, $2\,S$ die paltbreite, $2\,B$ die Gitterbreite, $R$ der Gitterradius. Das em Huygens'schen Princip entsprechend von allen Spaltınkten $-S$ bis $+S$ ausgehende Licht beleuchtet eine unendch kleine Gitterbreite $d\,b$ in , kommt aber an dieser telle, weil der Spalt mit arallelem Licht beleuchtet ird, von den verschiedenen paltpunkten her mit ganz uneichen Phasen an. In $G$ wird asselbe unter anderem nach ner bestimmten Stelle des Beugungsbildes reflectirt. er Beugungstheorie entspreıend wird von dem Spalt $SS$

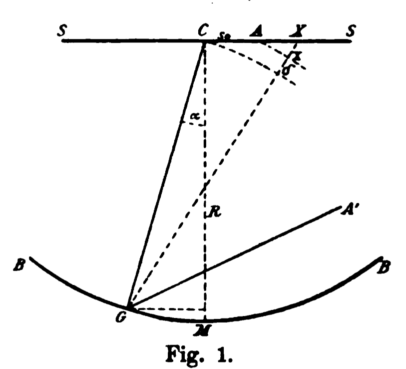


Fig. 1.

si der Stelle $A'$ ein scharfes Beugungsbild erzeugt, vermöge er Interferenzen, die durch die verschiedenen Gitterstäbchen ervorgebracht werden. Zu jedem Punkt $A$ des Spaltes gehört unserer betrachteten Ebene ein ganz bestimmter Punkt $A'$ es Beugungsbildes, in dem alle von $A$ gleichzeitig ausgehenen Lichtwellenbewegungen, nachdem sie an den verschiedenen itterstäbchen reflectirt worden sind, mit Phasendifferenzen ıkommen, welche ganze Vielfache von $2\,\pi$ sind. Daher ist r die Lichtintensität im Punkte $A'$ die Phase des von $A$ ıch den Gitterstäbchen in $G$ gelangten Lichtes von grundgender Bedeutung, und wir haben die Phasendifferenzen zu estimmen, mit denen die von anderen Punkten des Spaltes ısgehenden Lichtwellenbewegungen gegen die von $A$ aushende in $G$ anlangen. Denn von $G$ aus pflanzen sich in r Richtung nach $A'$ alle in $G$ reflectirten Lichtwellenbeweıngen mit gleichbleibenden Phasendifferenzen fort. Ziehen ir also durch $C$ und $A$ Kreisbogen von $G$ als Kreismittelınkt aus und nennen $x$ den Abstand eines beliebigen Spaltınktes $X$ von dem Kreisbogen durch $A$, $\delta$ den Abstand der iden Kreisbogen durch $A$ und durch $C$, $s$ den Abstand des ınktes $X$ von der Spaltmitte $C$, so setzen sich die von allen paltpunkten in der unendlich kleinen Gitterbreite $d\,b$ bei $G$ ıkommenden und nach $A'$ reflectirten Lichtwellenbewegungen

in $A'$ zu einer Schwingungsbewegung zusammen, deren Amplitude proportional ist dem Integral

$$\int\limits_{s=-S}^{s=+S} \cos 2\pi \frac{x}{\lambda}\, ds\, db$$

und bei Berücksichtigung aller Gitterstäbchen des ganzen Gitters erhalten wir dafür das Doppelintegral

$$\int\limits_{-B}^{+B}\int\limits_{-S}^{+S} \cos 2\pi \frac{x}{\lambda}\, ds\, db,$$

wenn $b$ den Gitterbogen $MG$, $db$ die Aenderung dieses Gitterbogens bezeichnet. Eine Beziehung zwischen $x$ und $s$ erhalten wir, für $\alpha$ als spitzen Winkel von $CG$ gegen $CM$, durch die Gleichung

$$(s + R\sin\alpha)^2 + R^2\cos^2\alpha = (R + \delta + x)^2.$$

Mit Vernachlässigung der Quadrate und der Doppelproducte der kleinen Grössen $\delta$ und $x$ wird

$$s^2 + 2Rs\sin\alpha = 2R(\delta + x).$$

Unter der beschränkenden Voraussetzung, dass $\alpha$ ein kleiner Winkel sei, ersetzen wir $\sin\alpha$ durch $\alpha$. Ferner ist dann annähernd für $x = 0$:

$$s_0^2 + 2Rs_0\sin\alpha = 2R\delta,$$

$$\delta = s_0\sin\alpha + \frac{s_0^2}{2R} = s_0\,\alpha + \frac{s_0^2}{2R},$$

worin $s_0$ den Abstand von $A$ und $C$ bedeutet. Daher ist

$$x = \frac{s^2 - s_0^2}{2R} + (s - s_0)\alpha = \frac{s^2 - s_0^2}{2R} + \frac{(s - s_0)b}{R}$$

in das Doppelintegral einzusetzen und es wird dasselbe umgewandelt in

$$\int\limits_{-B}^{+B}\int\limits_{-S}^{-S} \cos\frac{\pi}{\lambda R}\left[s^2 - s_0^2 + 2sb - 2s_0 b\right] ds\, db.$$

Dieses Integral lässt sich auflösen, wenn wir den Cosinus entwickeln und für die trigonometrischen Functionen ihre entsprechenden unendlichen Reihen einsetzen. Indessen erhalten

wir, weil die Gitterbreite $2B$ in der Regel im Verhältnis zum Gitterradius $R$ nicht verschwindend klein ist, eine gar zu grosse Zahl von zu berücksichtigenden Gliedern. Wir wollen daher die weitere beschränkende Voraussetzung machen, es seien $B$ und $S$ kleine Grössen, sodass wir jeden Sinus durch das erste Glied der Sinusreihe, durch sein Argument, jeden Cosinus aber durch die beiden ersten Glieder der Cosinusreihe ersetzen dürfen. Bei der Integration nach $s$ und nach $b$ in den Grenzen $\pm S$ bez. $\pm B$ fallen sodann alle Glieder weg, die in den auftretenden Producten mit ungeraden Potenzen von $s$ oder von $b$ auftreten; denn diese werden durch die Integration in gerade Potenzen verwandelt. Die übrigen Glieder ergeben für jenes Doppelintegral, wenn abkürzungsweise für $\pi / \lambda R = k$ eingesetzt wird:

$$\int_{-B}^{+B}\int_{-S}^{+S} \{[1-\tfrac{1}{2}(k s^2)^2][1-\tfrac{1}{2}(k s_0^2)^2][1-\tfrac{1}{2}(2 k s b)^2][1-\tfrac{1}{2}(2 k s_0 b)^2]$$
$$+ k^2 s^2 s_0^2 [1 - \tfrac{1}{2}(2 k s b)^2][1 - \tfrac{1}{2}(2 k s_0 b)^2]\} \, ds \, db$$
$$= \int_{-B}^{+B}\int_{-S}^{+S} \{1 - \tfrac{1}{2} k^2 s^4 - \tfrac{1}{2} k^2 s_0^4 - 2 k^2 s^2 b^2 - 2 k^2 s_0^2 b^2 + \tfrac{1}{4} k^4 s^4 s_0^4$$
$$+ k^4 s^6 b^2 - k^4 s^4 s_0^2 b^2 - k^4 s^2 s_0^4 b^2 + k^4 s_0^6 b^2$$
$$+ 4 k^4 s^2 s_0^2 b^4 - \tfrac{1}{2} k^6 s^6 s_0^4 b^2 - \tfrac{1}{2} k^6 s^4 s_0^6 b^2 - 2 k^6 s^6 s_0^2 b^4$$
$$- 2 k^6 s^2 s_0^6 b^4 + k^8 s^6 s_0^6 b^4 + k^2 s^2 s_0^2 + 4 k^6 s^4 s_0^4 b^4\} \, ds \, db$$
$$= 4 S B - \tfrac{2}{5} k^2 S^5 B - \tfrac{8}{9} k^2 S^3 B^3 + \tfrac{4}{21} k^4 S^7 B^3$$
$$- s_0^2 [\tfrac{8}{3} k^2 S B^3 - \tfrac{4}{3} k^2 S^3 B + \tfrac{4}{15} k^4 S^5 B^3 - \tfrac{16}{15} k^4 S^3 B^5$$
$$+ \tfrac{8}{35} k^6 S^7 B^5]$$
$$- s_0^4 [2 k^2 S B - \tfrac{1}{5} k^4 S^5 B + \tfrac{4}{9} k^4 S^3 B^3 + \tfrac{2}{21} k^6 S^7 B^3$$
$$- \tfrac{16}{25} k^6 S^5 B^5]$$
$$+ s_0^6 [\tfrac{4}{3} k^4 S B^3 - \tfrac{2}{15} k^6 S^5 B^3 - \tfrac{8}{15} k^6 S^3 B^5 + \tfrac{4}{35} k^8 S^7 B^5].$$

Die Intensität des in $A'$ ankommenden Lichtes ist dem Quadrat dieses Ausdruckes proportional, also proportional einer Grösse

$$[f(S, B) - s_0^2 f_1(S, B) - s_0^4 f_2(S, B) + s_0^6 f_3(S, B)]^2 .$$

Für kleine Werte von $S$ und $B$, die wir ja diesen Rechnungen zu Grunde gelegt haben, überwiegen die ersten Glieder

der Factoren von $s_0$. Demnach ist die Intensität des Lichtes in der Mitte des Beugungsspaltbildes, also für $s_0 = 0$, ein Maximum; nach beiden Seiten hin nimmt sie ab. Für $s_0 = S$ ist sie ein Minimum. Denn wir dürfen unsere Rechnung in dieser Vereinfachung nur gelten lassen, wenn $S$ und $B$ sehr klein, kleiner als etwa $R/6000$ sind. Unter solchen Umständen finden wir aber für eine Spaltbreite von $2S = 1$ mm, für eine ebenso geringe Gitterbreite und für den Radius des Rowlandgitters $R = 10$ Fuss $= 3047{,}9$ mm den Wert jenes Doppelintegrales:

$$0{,}94010 - 0{,}22737\, s_0^2 - 1{,}55067\, s_0^4 + 0{,}70832\, s_0^6 .$$

Dementsprechend nimmt die Lichtintensität von der Beugungsbildmitte nach aussen um weniger als ein Drittel ab, bei Benutzung des erwähnten Gitters.

Das hier gewonnene Resultat benutzen wir nunmehr, um zur Berücksichtigung derjenigen Gitterteile zu gelangen, welche grössere Winkel $\alpha$ mit der Mittellinie $CM$ bilden. Behalten wir nämlich die Voraussetzung eines engen Spaltes bei, welche thatsächlich erfüllt werden kann, so dürfen wir dem oben abgeleiteten Resultat zufolge mit einiger Annäherung die Kreisbogen durch $C$ und durch $A$ in der Fig. 1 durch Gerade ersetzen, die senkrecht auf der Richtung $CG$ stehen (Fig. 2). Wir vernachlässigen nämlich in diesem Fall eine gleichmässige Abstufung der Lichtintensität von der Mitte des Spaltbildes nach seinen beiden Rändern hin im Betrage von höchstens $^1/_3$ der Gesamtintensität, und diese Vernachlässigung kann an dem Gesamtcharakter der abzuleitenden Erscheinungen nichts Wesentliches ändern. Es ist demnach

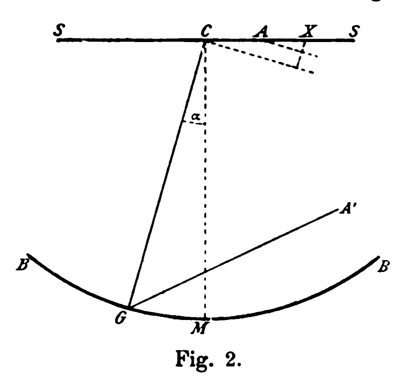


Fig. 2.

$$x = (s - s_0) \sin \alpha ,$$

und eine unendlich schmale Gitterbreite $db$ erzeugt in $A'$ eine Amplitude proportional

$$\int_{-S}^{+S} \cos 2\pi \frac{x}{\lambda}\, ds\, db = \int_{-S}^{+S} \cos \frac{2\pi \sin\alpha}{\lambda}(s - s_0)\, ds\, db$$

$$= \frac{\lambda\, db}{2\pi \sin\alpha}\left[\sin \frac{2\pi\sin\alpha}{\lambda}(S - s_0) + \sin\frac{2\pi\sin\alpha}{\lambda}(S + s_0)\right].$$

Ersetzen wir die Summe der Sinus durch ein Product und integriren wir nach $b$ über ein sehr kleines endliches Gitterintervall $b_2 - b_1$ mit gleichbleibendem Winkel $\alpha$, so wird die Lichtintensität in $A'$, die von diesem Intervall herrührt, proportional

$$\frac{\lambda^2 (b_2 - b_1)^2}{\pi^2 \sin^2\alpha} \sin^2\left(\frac{2\pi\sin\alpha}{\lambda} S\right) \cos^2\left(\frac{2\pi\sin\alpha}{\lambda} s_0\right).$$

Dieser Intensitätsausdruck ändert sich periodisch mit einer Aenderung von $S$; denn

für $S \sin\alpha = 0,\ 2\frac{\lambda}{4},\ 4\frac{\lambda}{4} \ldots$ wird die Intensität Null,

„ $S \sin\alpha = 1\frac{\lambda}{4},\ 3\frac{\lambda}{4},\ 5\frac{\lambda}{4} \ldots$ „ „ „ ein Maximum.

Ferner ändert sich der Ausdruck periodisch mit $s_0$; denn

für $s_0 \sin\alpha = 0,\ 2\frac{\lambda}{4},\ 4\frac{\lambda}{4} \ldots$ wird die Intensität ein Maximum,

„ $s_0 \sin\alpha = 1\frac{\lambda}{4},\ 3\frac{\lambda}{4},\ 5\frac{\lambda}{4} \ldots$ „ „ „ Null.

Indessen kann auch dieses Resultat nur gelten für ein sehr kleines betrachtetes Gitterintervall $b_2 - b_1$, für welches wir $\sin\alpha$ als unabhängig von der Aenderung von $b$ innerhalb des Intervalls betrachten dürfen. Um die Wirkung einer grösseren Gitterbreite zu erhalten, wollen wir den obenstehenden Ausdruck, welcher die Summe zweier Sinus enthält, unter Berücksichtigung der Abhängigkeit des Winkels $\alpha$ von dem betreffenden Gitterbogen $b$ integriren, jedoch unter Festhaltung der beschränkenden Voraussetzung, der Winkel $\alpha$ sei so klein, dass sein Sinus durch den Bogen ersetzt werden könne. Würde das Integral ohne eine solche beschränkende Voraussetzung aufgelöst, so ergäbe dies, was den Verlauf der Lichtintensität in den verschiedenen Spaltpunkten anbetrifft, bei der thatsächlichen Kleinheit des Winkels $\alpha$ nur eine geringe Verschiebung bez. Drehung der Curven, ohne grössere Gestalts-

änderungen derselben. Denn für das grösste von mir verwendete Rowlandgitter beträgt der Winkel $\alpha$ bei Benutzung von 1 cm Gitterbreite höchstens 40″, für welchen Winkel die siebenstelligen Logarithmen von Sinus und Tangens, die den Bogen zwischen sich einschliessen, noch nicht merklich voneinander abweichen. Wir setzen also auch hier $\sin\alpha = \alpha = b/R$ und erhalten für jene beiden Integrale

$$\int\limits_{-B}^{+B} \frac{R\lambda}{2\pi b} \sin\frac{2\pi}{R\lambda}(S \pm s_0)\, b\, d\, b = \int\limits_{b=-B}^{b=+B} \frac{R\lambda}{2\pi}\frac{\sin u}{u}\, d\, u$$

$$= \int\limits_{b=-B}^{b=+B} \frac{R\lambda}{2\pi}\left\{1 - \frac{u^2}{1.2.3} + \frac{u^4}{1.2.3.4.5} - \frac{u^6}{1.2.3.4.5.6.7} + - \ldots\right\} d\,u$$

$$= \frac{R\lambda}{2\pi}\left[u - \frac{u^3}{1.2.3.3} + \frac{u^5}{1.2.3.4.5.5} - \frac{u^7}{1.2.3.4.5.6.7.7} + - \ldots\right]_{b=-B}^{b=+B}$$

$$= \frac{R\lambda}{\pi}\left[\frac{2\pi}{R\lambda}(S \pm s_0)\, B - \left(\frac{2\pi}{R\lambda}\right)^3 \frac{(S \pm s_0)^3 B^3}{1.2.3.3} + \left(\frac{2\pi}{R\lambda}\right)^5 \frac{(S \pm s_0)^5 B^5}{1.2.3.4.5.5}\right.$$
$$\left. - \left(\frac{2\pi}{R\lambda}\right)^7 \frac{(S \pm s_0)^7 B^7}{1.2.3.4.5.6.7.7} + - \ldots\right].$$

Nun wird aber diese Reihe erst bei Benutzung sehr vieler Glieder convergent, wenn man zu grösseren Werten des Argumentes übergehen muss. Für den Gitterradius $R = 3047{,}9$ mm und für die Wellenlänge $\lambda$ des Natriumlichtes in Luft wird der Quotient $2\pi / R\lambda$ ungefähr von der Grösse 3,5; $(S \pm s_0)$ war bei meinen in Betracht kommenden Beobachtungen höchstens 1 mm. Beschränkt man sich sodann auf eine Gitterbreite von $2\,B = 10$ mm, so muss man die Reihe bis etwa zur 50. Potenz des Argumentes ausdehnen, um sichere Resultate zu erhalten. Ich habe nun in der That diese Reihe bis und mit der 51. Potenz mit siebenstelligen Logarithmen berechnet. Die Reihe nimmt demnach folgende Form an:

$$\frac{R\lambda}{\pi}[3{,}4982\,(S \pm s_0)\, B - 2{,}3782\,(S \pm s_0)^3 B^3$$
$$+ 0{,}8731\,(S \pm s_0)^5 B^5 - 0{,}1817\,(S \pm s_0)^7 B^7$$
$$+ 0{,}0240\,(S \pm s_0)^9 B^9 - 0{,}0022\,(S \pm s_0)^{11} B^{11}$$
$$+ 0{,}0001\,(S \pm s_0)^{13} B^{13} - + \ldots],$$

wobei indessen von ihren Zahlencoefficienten nur so viele Decimalen hier angegeben sind, als zu ihrer Berechnung für Werte von $(S \pm s_0) < \frac{1}{2}$ mm gebraucht werden. Für die grösseren Werte von $(S \pm s_0)$ wurden nicht nur mehr Glieder, sondern auch grössere Genauigkeiten ihrer Coefficienten unbedingtes Erfordernis. Das Glied mit der 51. Potenz des Argumentes erhielt beispielsweise den Coefficienten $0{,}0_{40}6726166$. Wenn man nun verschiedene Werte für $(S + s_0)$ und $(S - s_0)$ in die Reihe einsetzt und Curven zeichnet mit $+s_0$ und $-s_0$ als Abscissen und mit den zugehörigen Werten der Reihe als Ordinaten, so verlaufen die beiden Curven symmetrisch zu einander für die Spaltmitte als Symmetrieaxe. Durch Addition entsprechender Ordinaten beider Curven erhält man eine der resultirenden Amplitude in dem zugehörigen Punkt $A'$ des Spaltbildes proportionale Ordinate, deren Quadrat der Intensität des Lichtes an der betreffenden Stelle des Spaltbildes proportional ist. In der Fig. 3 sind die beiden Curven für $+s_0$ und $-s_0$ dünn ausgezogen bez. gestrichelt eingetragen, ferner dick ausgezogen die Curve $\alpha \beta \gamma \delta \varepsilon \zeta \eta \vartheta \iota$, die aus den Summen entsprechender Ordinaten hervorgeht.

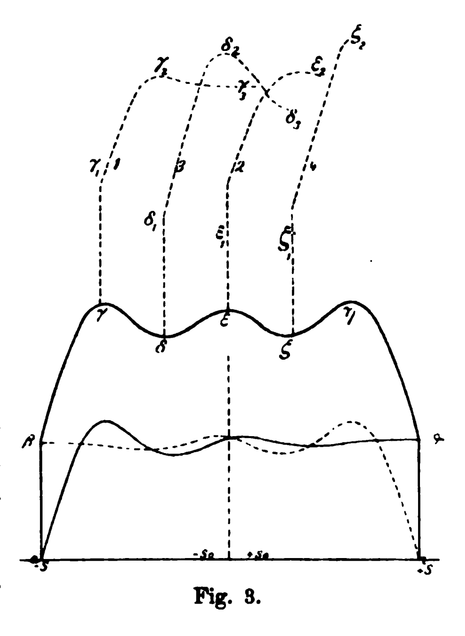


Fig. 3.

Allerdings ist die Breite $2B$ des benutzten Rowlandgitters viel grösser als 1 cm, nämlich 8,55 cm. Indessen ist leicht einzusehen, dass man genau dieselben Werte der Reihe und daher dieselben Curven erhält, wenn man zwar den thatsächlichen Wert $B = \frac{1}{2} . 85{,}5$ mm für die halbe Gitterbreite in die Reihe einführt, aber dafür $S$ und $s_0$ entsprechend kleiner wählt. Man hat nur dafür zu sorgen, dass die Producte $(S \pm s_0) B$

wieder die oben in die Reihe eingesetzten Werte annehmen. Wird der Maassstab für die Spaltbreiten $2S$ bez. derjenige für $s_0$ der Vergrösserung von $B$ proportional vergrössert, so müssen die nämlichen Curven für die resultirenden Amplituden als Functionen der Spaltpunkte $s_0$ wiederkehren. Demnach würden auch für die wirklich benutzte Gitterbreite jene Intensitätsunterschiede im Spaltbild zu beobachten sein, wenn man den Spalt entsprechend enger nähme, nämlich $1/8,55 = 0,117$ mm. Freilich ist dabei wiederum die weitere Voraussetzung gemacht, dass man auch für diese $8^1/_2$ mal grösseren Winkel $\alpha$ Sinus und Bogen miteinander vertauschen dürfe, was sicher namentlich bei den höheren Potenzen des Argumentes der Reihe nicht gestattet sein kann. Doch darf man vermuten, dass durch die entsprechenden einzuführenden Verbesserungen zwar die Form der erhaltenen Curven, nicht aber ihr allgemeiner Charakter sich ändern werde. Wollen wir übrigens unter Beibehaltung einer Maximalspaltbreite von $2S = 0,1$ cm doch die ganze Gitterbreite 8,55 cm berücksichtigen, so lehrt eine einfache geometrische Ueberlegung, dass für die äussersten Gitterstäbchen die Wegunterschiede der beiden Randstrahlen des Spaltes ($+S$ und $-S$) bereits $2S \sin \alpha$ betragen, also ungefähr 24 Wellenlängen des Natriumlichtes in Luft. Daher vermögen in der That die weiter von der Gittermitte entfernten Gitterstäbchen den Charakter der wie oben mit der Gittermitte berechneten Curven nicht wesentlich zu stören. Denn sie addiren zu diesen Curven gleichsam nur noch feinere Sinuslinien von zunehmend kleineren Perioden, bis zu $\frac{1}{24}$ der grössten verwendeten Spaltbreite $2S = 0,1$ cm. Solche Sinuslinien überdecken sich überdies für nahe benachbarte Gitterstäbchen derart, dass ihre Summen sich aufheben. In Wirklichkeit können ja auch, wenn wir an der Voraussetzung parallelen Lichtes festhalten, nur die mittelsten Gitterteile wirksam sein, weil der Strahl parallelen Lichtes bei so grossen Spaltöffnungen, wie wir sie unseren Versuchen zu Grunde legten, nur unwesentlich verbreitert auf das Gitter trifft. Denn das nach dem Huygens'schen Princip seitlich aus dem Spalt austretende Licht wird dabei durch Interferenz zerstört.

Die Curve der resultirenden Amplitude lehrt, dass das durch ein Gitter hervorgebrachte Beugungsspaltbild mono-

chromatischen Lichtes Helligkeitsunterschiede an verschiedenen Stellen seiner Breite erkennen lassen muss. An beiden Spaltbildrändern steigt die Helligkeit plötzlich bis zu einem bestimmten endlichen Werte an, um dann gegen die Spaltbildmitte hin vorerst noch stark zuzunehmen, dann wieder schwach abzunehmen und schliesslich bis zur Mitte nochmals schwach zuzunehmen, wie aus der Fig. 3 deutlich zu ersehen ist. Indessen können wir bei den intensiven Lichtquellen der Glasbläserlampe und des Linnemann'schen Brenners nicht mehr nur Licht einer einzigen Wellenlänge in jedem Beugungsspaltbild erhalten; vielmehr wird, wie oben bemerkt, wenigstens für Natrium jede Spectrallinie mit zunehmender Intensität der Lichtquelle, das heisst wenn man mehr und mehr Natrium in der betreffenden Flamme verdampfen lässt, verbreitert, und bei genügender Menge des Natriumdampfes erscheinen in ihren Mitten die bereits erwähnten scharfen dunkeln Linien, die vermutlich als Absorptionslinien aufzufassen sind. Sie werden wenigstens nur durch Vermehrung der Natriumdampfmenge, bez. durch Intensitätszunahme der Lichtquelle, nicht aber durch Verbreiterung des Spaltes allein in solcher Schärfe zur Erscheinung gebracht. Und in der That führten uns die rein geometrischen Eigenschaften der Gitter-Beugungserscheinungen in allen betrachteten Fällen bei monochromatischem Licht auf ein Maximum der Lichtintensität in der Spaltbildmitte. Machen wir aber die Annahme, dass eine Natriumlichtquelle von genügender Intensität wirklich je zwei etwas verschiedene Lichtarten aussende, welche die in ihren Mitten von dunkeln Linien durchsetzten Spectrallinien des Natriums zusammensetzen, so erkennen wir, dass nunmehr in entsprechender Weise zwei analoge Intensitätscurven, wie die zu der Fig. 3 gehörige, sich übereinander lagern. Führen wir nämlich in unsere oben berechnete Reihe zwei verschiedene Wellenlängen $\lambda_1$ und $\lambda_2$ ein, die sich, unseren Beobachtungen mit dem Rowlandgitter zufolge, doch um weniger als $\frac{1}{1000}$ ihres Betrages voneinander unterscheiden, so erhalten wir wiederum in beiden Fällen ganz die nämlichen in der Fig. 3 gezeichneten Curven, wenn wir nur bei gleichbleibender Gitterbreite die Spaltbreite bez. $(S \pm s_0)$, oder bei gleichbleibender Spaltbreite die benutzte Gitterbreite $2B$ der Aenderung der Wellenlänge proportional ändern.

Derartig geringe Aenderungen der Curven werden aber in unserer Zeichnung noch gar nicht bemerkt. Dagegen bewirkt das grosse Auflösungsvermögen des Rowlandgitters, dass jene beiden jede Spectrallinie zusammensetzenden Lichtarten verschiedener Wellenlängen je zwei benachbarte zum Teil übereinander greifende Spaltbilder entstehen lassen. Unsere Curve der resultirenden Amplituden (Fig. 3) wird daher für jede der beiden Lichtarten gültig sein. An jeder Stelle des Beugungsbildes wird die wahre Lichtintensität aus den zwei entsprechenden gegeneinander verschobenen Amplitudencurven hervorgehen. Man erkennt schon durch blossen Augenschein, dass die beiden längs der Abscissenaxe gegeneinander verschobenen Amplitudencurven, wenn sie sich übereinander lagern, zu verwickelteren Helligkeitsänderungen im Spaltbild Veranlassung geben müssen. Je nach dem Betrag ihrer Parallelverschiebung, das heisst je nach der Intensität der strahlenden Lichtquelle, werden wir eine oder zwei oder drei oder vier, vielleicht sogar fünf dunklere Linien in dem hellen Beugungsspaltbild zu erwarten haben. Dementsprechend sind in der Fig. 3 je zwei um verschiedene Beträge gegeneinander verschobene Amplitudencurven zueinander addirt und es entstehen dadurch die nur in ihren linken Hälften eingezeichneten Curven $\alpha \beta \gamma \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \ldots$ (Curve 1) für *eine* dunkle Linie im hellen Beugungsbild, $\alpha \beta \gamma \delta \delta_1 \delta_2 \delta_3 \ldots$ (3) für drei, $\alpha \beta \gamma \delta \varepsilon \varepsilon_1 \varepsilon_2 \ldots$ (2) für zwei, und $\alpha \beta \gamma \delta \varepsilon \zeta \zeta_1 \zeta_2 \ldots$ (4) für vier dunkle Linien im hellen Beugungsbild.

Verschiedene Umstände beeinträchtigen nun aber die Reinheit des Auftretens der hier durch die Theorie erschlossenen Erscheinungen. Bei zu engem Spalt und bei zu geringer Lichtintensität sind Helligkeitsunterschiede in den Spaltbildern kaum wahrzunehmen. Bei einer grösseren Spaltbreite genügen aber die hier benutzten Glieder der Reihe noch nicht, um eine Gitterbreite von etwa 8,5 cm ganz in Rechnung zu ziehen. Sodann sendet die intensive Natriumlichtquelle nicht nur die vier oben besprochenen Lichtarten aus, von denen je zwei sehr wenig verschiedene je eine von einer dunkeln Linie durchzogene Spectrallinie hervorbringen; die ausgesandten Lichtarten sind weit mannigfaltiger. Endlich ist aber auch die Voraussetzung nicht erfüllt, dass der Spalt von parallelem Licht beleuchtet werde. Soll nämlich die Lichtintensität im Spaltbild

nicht eine gar zu geringe werden, so muss man, etwa vermittelst einer Linse, ein Bild der Lichtquelle auf den benutzten Spalt entwerfen. In diesem Falle ist aber das Licht, das den Spalt trifft, nichts weniger als parallel. Vielmehr entsteht dabei neben dem Spalt ein körperliches Bild der Lichtquelle, und die Wirkung desselben ist ganz ähnlich, wie wenn die Lichtquelle selber in allernächster Nähe des Spaltes aufgestellt wäre. Von den Punkten dieses Lichtbildes scheinen daher die Lichtwellenbewegungen auszugehen, das benutzte Licht ist ein divergentes.

Was nun aber diesen letzteren Fall divergenten Lichtes anbetrifft, so müssen doch unsere mit parallelem Licht abgeleiteten Resultate eine starke Annäherung an die thatsächlichen Verhältnisse ergeben. Denn wir haben bei dem oben behandelten speciellen Falle parallelen Lichtes (p. 694) erkannt, dass namentlich die Gittermitte es ist, welche den abgeleiteten Charakter der Erscheinung bestimmt, dass die aussen befindlichen Gitterteile an diesem Charakter nicht mehr viel zu ändern vermögen. Mit anderen Worten: In erster Annäherung haben wir für jedes durch den Spalt einfallende parallele Licht nur denjenigen Teil des Gitters zu berücksichtigen, welcher dem Punkte unmittelbar benachbart ist, den die durch die Spaltmitte gezogene Lichtrichtung auf dem Gitter bezeichnet. Für jede andere Lichtrichtung ist also ein anderer Teil des Gitters der maassgebendste. Weil aber alle Gitterteile von einem und demselben Spalt ein und dasselbe Spaltbild erzeugen, bei der von uns der Beugungstheorie entsprechend gewählten Aufstellung der Apparate, und weil unsere Rechnung für jede Lichtrichtung, soweit noch ein genügender Teil des Gitters in Betracht kommen kann, dieselbe Intensitätsverteilung des Lichtes im Spaltbild ergiebt, so müssen ganz gleichartige Spaltbilder unmittelbar übereinander fallen und das aus dem divergenten Licht hervorgehende Spaltbild muss in der That gleichfalls den oben abgeleiteten Charakter der Intensitätsverteilung erkennen lassen. Allerdings kommt für das nicht senkrecht zur Spaltebene einfallende Licht eine etwas andere Spaltbreite in Rechnung, nämlich die orthogonale Projection des Spaltes auf die zur Lichtrichtung senkrechte Wellenebene, und dementsprechend wird auch das Spaltbild etwas geändert.

Allein die Winkel, unter denen vom Spalt ausgehendes Licht überhaupt noch auf das Gitter aufzutreffen vermag, sind ohnehin sehr kleine, und es muss daher die zu beobachtende Erscheinung wenigstens qualitativ der von uns berechneten ähnlich werden.

In Anbetracht der genannten verschiedenen Abweichungen der thatsächlichen Verhältnisse von den der Theorie zu Grunde gelegten scheinen aber die wirklichen Beobachtungen von Helligkeitsunterschieden in den Spaltbildern doch durch unsere Entwickelungen ihre genügende Erklärung zu finden, wie aus den folgenden Versuchsergebnissen hervorgehen wird.

Verdampft man sehr wenig Natriumsalz in der nicht leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners, so erhält man eine Natriumlichtquelle geringer Intensität und daher erscheinen, bei richtiger Orientirung von Spalt und Gitter, die beiden hellen Natriumlinien im Beugungsbild scharf begrenzt. Bei sehr geringer Natriumverdampfung, wenn die Natriumsalzperle nur an den äussersten Rand des Flammenkegels gebracht wird, kann die eine der beiden Natriumlinien merklich heller sein als die andere. In diesem Falle erhält man ein ziemlich rein monochromatisches Licht, auch ohne Dispersion durch Prisma oder Gitter, sodass z. B. Michelson's Stufengitter die unmittelbar nebeneinander auftretenden am wenigsten abgelenkten Beugungsbilder höherer Ordnung gut erkennen lässt.

Bei fortgesetzter Steigerung der Intensität der Natriumlichtquelle, etwa durch allmählich tieferes Hineinführen einer Natriumsalzperle in die Flamme einer Glasbläserlampe oder eines Linnemann'schen Brenners, also jedenfalls auch infolge der Vermehrung der Natriumdampfmenge[1]), werden die beiden hellen Natriumlinien nach beiden Seiten hin mehr und mehr verbreitert, sodass dementsprechend Lichtarten von wesentlich verschiedenen Wellenlängen von der Lichtquelle ausgesandt werden. Die bis dahin scharfen Begrenzungen jener Natriumlinien werden verwaschen. Bei noch weiter gesteigerter Lichtintensität entsteht in jeder hellen Natriumlinie eine scharf begrenzte dunkle Linie, welche merklich derselben Wellenlänge entspricht, wie die ursprüngliche helle Natriumlinie. Indessen wird eine genaue Messung dadurch erschwert, dass sowohl jene

1) Vgl. H. Ebert, Wied. Ann. **34.** p. 39. 1888.

hellen, wie auch diese dunkeln Natriumlinien nicht immer vollkommen unbeweglich bleiben; sie schwanken vielmehr häufig hin und her, wie eine schwankende, vom Luftzug bewegte Flamme, bald rascher, bald langsamei, und zwar beide Linien gleichzeitig. Bei meinen Beobachtungen nahm ich gelegentlich solche Schwankungen im ungefähren Betrage eines Zwanzigstels des Abstandes beider Natriumlinien wahr. Diese Schwankungen werden wohl davon herrühren, dass die Mittelwerte aller Wellenlängen der gesamten Lichtemission, welche jedesmal eine Spectrallinie entstehen lassen, um einen entsprechenden Betrag schwanken, sei es, dass Temperaturänderungen in der Flamme, sei es, dass Unbeständigkeiten der in derselben entstehenden chemischen Verbindungen die wesentlichen Ursachen solcher Veränderungen sind.

Bei einer Spaltbreite, die bei schwächster Beleuchtung vermittelst des von mir verwendeten grossen Rowlandgitters Natriumlinien von der Breite eines Fünftels des Abstandes beider Natriumlinien entstehen lässt, und bei fortdauernd zunehmender Intensität der Lichtquelle werden auch die beiden dunkeln Natriumlinien breiter und breiter und schliesslich verwaschen; die beiden hellen Lichtbanden aber, welche aus den beiden hellen Natriumlinien hervorgegangen sind, werden schliesslich so breit, dass sie völlig ineinander fliessen. Aus den beiden ursprünglichen Natriumlinien ist in diesem Falle ein einziges helles breites Lichtband entstanden, durchzogen von den beiden mehr oder weniger scharf begrenzten dunkeln Natriumlinien.

Sucht man die Intensität der Lichtquelle (Glasbläserlampe oder Linnemann'scher Brenner) zwar mittelstark, sonst aber möglichst constant zu halten und vergrössert man nun die Spaltbreite allmählich, von geringen Beträgen an, bis zu einer schliesslichen Spaltbreite von etwa 1 mm, so gehen die anfänglich hellen scharf begrenzten beiden Natriumlinien zuerst in verbreiterte scharf begrenzte Lichtbänder über; sodann entstehen in ihren Mitten dunkle Linien, je eine in jedem Lichtband, welche Linien selber mit der Spalterweiterung breiter und breiter werden, welche aber dabei schliesslich in ihrer Mitte aufhellen; weiterhin erscheinen in jedem Lichtband, in jedem Beugungsspaltbild zwei deutlich getrennte, oft sogar

ganz scharf begrenzte dunkle Linien. In diesem Stadium der Versuchsanordnung nimmt man also eine Aufsplitterung der dunkeln Natriumlinien wahr, die ihrer Erscheinung nach von der Aufsplitterung derselben durch das Zeeman'sche Phänomen kaum zu unterscheiden ist. Mit zunehmender Spalterweiterung wird diese Aufsplitterung beider dunkeln Natriumlinien eine immer grössere, der zwischen ihnen entstehende hellere Lichtstreifen wird immer breiter. Aber auch in diesem Lichtstreifen ändert sich die Lichtintensität von neuem, wenn der Spalt immer noch weiter gemacht wird. Es entsteht in der Mitte wiederum eine dunklere Linie, wenn auch nunmehr die Aenderungen der Lichtintensitäten zwischen jenen aufgesplitterten dunkeln Natriumlinien nicht mehr so gross werden. Immerhin sah ich mit aller Sicherheit bei dieser Versuchsanordnung in jedem hellen Lichtband des Natriumbeugungsbildes drei dunkle Linien, je eine mittlere wenig von ihrer hellen Umgebung sich abhebende, verwaschene Linie und zu beiden Seiten derselben die zwei scharf begrenzten dunkeln Linien. In diesem Falle stellt sich also das Beugungsbild für jede Natriumlinie dar als ein helles Lichtband, in welchem ein Triplet von dunkeln Linien erkennbar ist. Bei einer gewissen Combination von Lichtintensität und Spaltbreite glaubte ich jene mittlere dunkle Linie nochmals in eine verwaschene Doppellinie sich aufsplittern zu sehen, womit ein Quadruplet von dunkeln Linien in jeder hellen Natriumspectrallinie vorhanden gewesen wäre. Indessen konnte ich die letztere Beobachtung nicht genügend sicherstellen.

Wenn die Spaltverbreiterung sehr weit getrieben wird, so nähern sich die beiden äusseren dunkeln Linien den Spalträndern mehr und mehr. Bei einer gewissen Annäherung an diese scheint die Helligkeit wie in zart abgetonten Stufen von beiden Spaltbildrändern gegen die mittleren helleren Teile der Spaltbilder zuzunehmen, während ihre Mitten selber immer noch von je einer breiten dunkel verwaschenen Bande eingenommen werden. Indessen können andererseits bei einer anderen Combination von Lichtintensität und Spaltbreite an beiden Paaren von Spaltbildrändern hellere gleichmässig abgetonte Stufen auftreten, während die ganzen Mitten der Spaltbilder dunkel verwaschen erscheinen.

Wächst somit die Aufsplitterung der dunkeln Natriumlinien mit der Spaltverbreiterung, wenn auch nicht etwa proportional mit derselben, so muss doch andererseits eine Intensitätsänderung der Lichtquelle auch einen wesentlichen Einfluss auf die Aufsplitterungsweite haben. In der That erhält man bei einer und derselben Spaltbreite entweder eine einzige dunkle Linie in jedem Spaltbild oder eine aufgesplitterte Doppellinie oder ein Triplet bez. ein Quadruplet. Ist nämlich beispielsweise das Triplet zur Erscheinung gelangt, und vergrössert man nunmehr die Intensität der Lichtquelle durch Einführung einer grösseren Natriummenge in die Flamme, so werden die beiden äusseren dunkeln Linien des Triplets dunkler und in der Regel auch breiter. Zugleich nähern sie sich einander. Sie können sich bis zur Berührung mit der mittleren dunkeln Linie einander nähern. Während sie z. B. anfangs (bei einem Abstand beider Natriumlinien von 9,2 Skalenteilen) 3,1 Skalenteile Abstand von einander hatten, näherten sie sich bei der grösseren Lichtintensität einander so sehr, dass ihre Mitten nur noch *einen* Skalenteil Abstand aufwiesen. Bei noch grösserer Intensität der Lichtquelle schoben sich alle drei dunkeln Linien des Triplets ineinander, und es war überhaupt nur noch eine einzige etwas breitere dunkle Linie im hellen Felde zu erkennen. Bei umgekehrter Intensitätsänderung der Lichtquelle spielten sich die Vorgänge in umgekehrter Reihenfolge ab. Uebrigens scheint die Aufsplitterung der beiden Natriumlinien etwas ungleich zu sein. Ich sah öfters die dunkle $D_1$-Linie bereits völlig aufgesplittert, wenn die dunkle $D_2$-Linie noch gar keinen Beginn von Aufsplitterung erkennen liess.

Die beschriebenen Erscheinungen erhielt ich namentlich mit einem grossen Rowland'schen Concavgitter von 8,55 cm Gitterbreite und 304,79 cm (10 Fuss) Radius. Auf diesem im Jahre 1891 hergestellten Gitter sind 30000 Linien auf jedem Zoll Gitterbreite eingeritzt. Bei den meisten Versuchen war die Spaltmitte im Krümmungsmittelpunkt des Gitters, die mit Mikrometerteilung versehene Lupe nahe dem Kreisbogen, der über dem Gitterradius als Durchmesser in bekannter Weise beschrieben wird. Bei anderen Versuchen wurden Spalt und Lupe miteinander vertauscht. Die Ergebnisse waren übrigens

in beiden Fällen ganz analog. Ausserdem brachte ich das Concavgitter auf das Tischchen eines Goniometers, dessen Fernrohr ich mit Hülfe eines Gauss'schen Oculars so orientirte, dass das vom Gitter reflectirte Fadenkreuzbild möglichst nahe dem Fadenkreuz selber erschien. Dann stellte ich den Spalt des Collimatorrohres so ein, dass das Beugungsbild scharf begrenzt erschien. Diese Aufstellung ergiebt im Beugungsbilde eine verhältnismässig grosse Lichtintensität[1]) und daher erscheint dieselbe für Versuche qualitativer Art oder für Messungen kleiner Differenzen in den Beugungsbildern oft anwendbar. Auch mit dem in solcher Weise montirten Gitter habe ich die wesentlicheren der oben beschriebenen Versuchsergebnisse bestätigt erhalten.

Das benutzte grosse Rowlandgitter hat übrigens nicht unbedeutende Fehler, wenn auch beispielsweise die „Geister" meine Beobachtungen kaum merklich beeinflussen konnten. Beleuchtet man nämlich das Gitter mit Natriumlicht durch einen sehr breiten Spalt oder direct durch eine schmale in seinem Krümmungsmittelpunkt aufgestellte Natriumflamme, so kann man im gebeugten reflectirten Lichte den Gitterlinien parallele und äquidistante ganz deutliche Streifungen wahrnehmen. Namentlich sieht man solche Streifungen als ganz scharfe Linien durch ein Fernrohr, mit dem man auf das Gitter selber scharf einstellt. Ich habe im ersten und im zweiten gebeugten Natriumlichtbündel die Streifen gezählt, die auf einen Zoll Gitterbreite entfallen, und habe dabei etwa 20 gefunden. Bei einer um weniges veränderten Fernrohreinstellung fand ich die Mitten zwischen je zwei Streifen nochmals als schwächere Streifen ausgebildet. Rowland's Schraube, vermittelst welcher die Gitter hergestellt werden, hat eine Ganghöhe von etwa $^1/_{20}$ Zoll.[2]) Somit rühren offenbar die erwähnten Streifen von gleichmässigen Fehlern aller Schraubengänge oder von einer gleichmässigen Verbiegung oder sonst von einer Excentricität der ganzen Schraube her, welche zur Folge haben, dass zwar benachbarte Gitterstäbchen das gebeugte Licht in verschiedenen Richtungen zur Interferenz

1) Vgl. F. Paschen, Wied. Ann. 48. p. 272. 1893; C. Runge und F. Paschen, Wied. Ann. 61. p. 641. 1897.

2) H. Kayser, Handbuch der Spectroscopie, p. 407. Leipzig 1900.

ngen, dass aber äquidistante Gitterstäbchen, die um die
he der Schraubengänge voneinander abweichen, zusammen
:h dieselben Beugungsbilder erzeugen.

Um mich davon zu überzeugen, dass nicht etwa solche
terfehler eine wesentliche Ursache der beobachteten Hellig-
tsunterschiede in den Spaltbildern seien, habe ich ausserdem
; einem kleineren im Jahre 1885 hergestellten Rowland'-
en Concavgitter von 5,1 cm Gitterbreite und 182,87 cm
Fuss) Radius beobachtet, welches 14436 eingeritzte Linien
' jedem Zoll Gitterbreite enthält. Die Beugungsspectren
ses Gitters waren aber sehr lichtschwach, und ich sah mich
ıötigt, mit demselben ausschliesslich unter Zuhülfenahme
Goniometers, wie oben beschrieben, die Beobachtungen
:ustellen. Ich nahm dabei ein ganz analoges Erscheinen
ı je einer dunkeln Natriumlinie in jeder der beiden hellen
breiterten Natriumspectrallinien wahr, bei genügender Licht-
ensität, sowie eine entsprechende Aufsplitterung jener dunkeln
triumlinien bei passender Combination von Spaltbreite und
:htintensität. Endlich zeigten sich analoge Erscheinungen
mittelst eines 2,55 cm breiten im Jahre 1887 hergestellten
wland'schen Plangitters mit 14438 Linien auf den Zoll
:terbreite, für welches Gitter eine ähnliche Rechnung durch-
ührt werden müsste, weil jeder reflectirende Punkt $G$ des
ıngitters gleichfalls von verschiedenen Richtungen her Licht
ıält, das von entsprechend verschiedenen Spaltpunkten aus-
;angen ist und daher mit verschiedenen Phasen in $G$ bez.
$A'$ ankommt (vgl. Fig. 1). Die beiden letztgenannten Gitter
ısen den oben hervorgehobenen Gitterfehler nicht erkennen.

Bringt man ein Lithiumsalz in die Flamme des Linne-
ınn'schen Brenners, so erhält man bei passender Spaltbreite
1 bei genügender Lichtintensität gleichfalls eine dunkle
ıie in der helleren verbreiterten Spectrallinie des Lithiums,
lche Linie analog wie die dunkeln Linien der beiden
triumspectrallinien durch Aenderung der Spaltbreite bez.
: Lichtintensität sich aufsplittern lässt.

---

Von der Erfahrung ausgehend, dass die Reflexionsgitter
verschiedenen Beugungsspectren ganz verschiedene Licht-
ensitäten erzeugen, dass unter Umständen, je nach der zu-

fälligen Form oder Stellung des die Gitterlinien ritzenden Diamanten, ein Beugungsspectrum der II. Ordnung heller sein kann als das der I. Ordnung und sogar heller als das direct ohne Beugung reflectirte Bild, hat Michelson versucht, ein Reflexionsgitter mit regelmässig geformten breiteren Gitterstäben aus passend aneinander gereihten planparallelen Glasplatten herzustellen, um das Auflösungsvermögen der Gitter noch weiter zu vergrössern. Infolge von kleinsten Staubteilchen, die trotz äusserster Sorgfalt zwischen den aufeinander gelegten Glasplatten zurückblieben, entstanden indessen so grosse Schwierigkeiten, dass Michelson von dem Reflexionsgitter auf ein entsprechendes durchsichtiges Gitter überging.[1] Er fand so sein vorzügliches Stufengitter. Indessen glaube ich, dass die Schwierigkeiten, ein Reflexionsgitter mit breiten sehr regelmässigen Stufen, das heisst mit entsprechend genauer Gitterconstante herzustellen, welches Gitter alles Licht fast ausschliesslich in wenige Spectren sehr hoher Ordnungszahl reflectirt, nicht unüberwindlich seien. Zur Hebung jener Schwierigkeiten möchte ich, im Anschluss an die Erfahrungen, die mit dem Schleifen von geometrisch präcisen Flächen (z. B. von Ebenen, Kugelflächen, Schraubenflächen) bekanntlich seit längerer Zeit gemacht worden sind, ein entsprechendes letztes Ausschleifen des herzustellenden Reflexionsstufengitters vorschlagen.

Das zu meiner Verfügung stehende Michelson'sche Stufengitter ist 15,9 cm lang und besitzt 20 planparallele Glasplatten von 0,795 cm Dicke, welche Platten so nebeneinander gereiht sind, dass Stufenhöhen von 0,795 und Stufenbreiten von 0,10 cm entstehen. Will man ein Reflexionsstufengitter von gleich grossem Auflösungsvermögen construiren, so wird man bei gleicher Stufenzahl und Stufenbreite die Stufenhöhe nur etwa 0,2 cm machen müssen. Ein solches Gitter erhielte daher unter der Voraussetzung, dass das einfallende und das reflectirte Licht nahezu die gleiche Richtung hin und zurück durchliefe, beispielsweise die nachstehende Form (Fig. 4) und könnte demnach etwa viermal kürzer werden als Michelson's Stufengitter, oder mit einer Stufenhöhe, wie sie das Michel-

1) A. Michelson, Journ. de Phys. (III) 8. p. 305. 1899.

ı'sche Gitter besitzt, könnte das Auflösungsvermögen des lexionsgitters auf etwa den vierfachen Betrag vergrössert den. Auch wäre es möglich, die Stufenzahl und die Gethöhe aller Stufen bei dem Reflexionsgitter viel mehr zu grössern als bei dem durchsichtigen Gitter, weil bei dem teren die bedeutenden vom Licht zu durchsetzenden Glasken bald zu viel Licht absorbiren.

Es ist wohl selbstverständlich, dass die Herstellung der fen, also etwa das Ausfräsen bez. Ausschleifen derselben einem prismatischen Klotz von Spiegelmetall, in erster ie mit Fräsen und Schleifwalzen zu geschehen hat, deren zelne Stufen selber schon untereinander aufs sorgfältigste geglichen sind, durch vielfach variirtes Ausschleifen jener rkzeuge mit entsprechenden Schleifbacken, nach einem

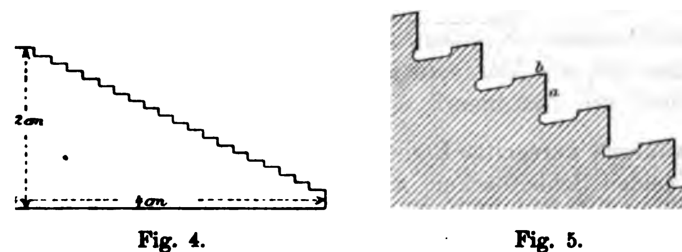



Fig. 4. Fig. 5.

fahren analog demjenigen, nach welchem Rowland seine gezeichnete Schraube ausgeschliffen hat.[1]) Indessen müssen Reflexionsstufengitter, um möglichst vollkommen zu werden, h jener Vorbehandlung noch nachgeschliffen werden. Zu sem Zweck wird man die Stufen des Gitters zuerst so anleifen, wie es vorstehend in vergrössertem Maassstabe edeutet ist (Fig. 5); es können dann die in der Figur etwas ker ausgezogenen spiegelnden Flächen *a* und die vermittelst r Kanten *b*, *a* die einzelnen Stufen scharf begrenzenden ten Flächen *b* noch in merklichen Beträgen nachgeschliffen den. Sodann wird man dem Reflexionsstufengitter *G* völlig log gebaute Schleifbacken *S* herstellen, etwa von der pelten Stufenzahl und der doppelten Länge (Fig. 6), und r deren mindestens zwei. Das Nachschleifen des Gitters

1) H. A. Rowland, Screw, Artikel der Encyclopädia Brit. 9. Aufl. p. 552—558. 1886.

hat nun so zu geschehen, dass die beiden Schleifbacken und das Gitter zu dritt abwechselungsweise aufeinander geschliffen werden, unter möglichstem Constanthalten der Temperatur derselben. Dabei müssen jeweilen nach kurzdauerndem Schleifen die betreffenden Objecte um eine Stufe gegeneinander verschoben werden, sodass die Reflexionsgitterstufen nach und nach in

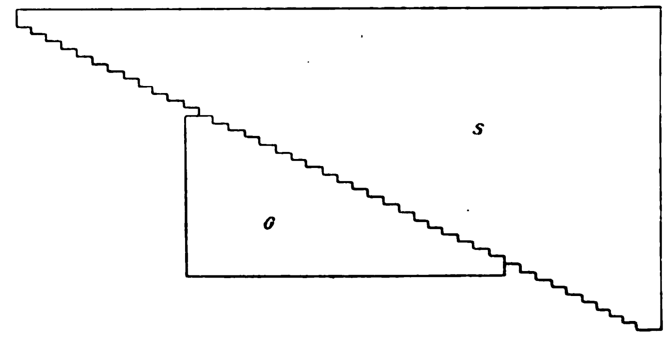



Fig. 6.

fortwährend geregelter Reihenfolge mit möglichst vielen Stufen der beiden Schleifbacken, und abwechselungsweise wieder die Stufen des einen Schleifbackens mit möglichst vielen Stufen des anderen Schleifbackens ausgeschliffen werden. Nur in solcher Weise scheint mir ein genügend vollkommenes Reflexionsstufengitter herstellbar zu sein. Einfallendes und reflectirtes Licht wird man annähernd normal zu den spiegelnden Flächen $a$ zu orientiren suchen und also Fernrohr und Collimatorrohr zu einem einzigen Rohr vereinigen.

München, Physikal. Institut der Universität, April 1901.

(Eingegangen 28. April 1901.)

## 12. *Die physikalische Interpretation on Ausdrücken aus der Theorie unendlich kleiner Schwingungen; von J. Zenneck.*

§ 1.[1])

Die allgemeinste Schwingung eines Systems von $n$ Frei-
itsgraden lässt sich bekanntlich stets zerlegen in $n$ Elementar-
hwingungen der Form:

$$\psi_1 = f_1(t)$$
$$\psi_2 = f_2(t) \ldots \text{etc.},$$

rin $\psi_1$, $\psi_2 \ldots$ voneinander unabhängige „Systemcoordinaten"
agrange'sche Coordinaten) bedeuten und die $f(t)$ sich im
gemeinen als $n$ fach periodische Functionen der Zeit er-
ɔen.

Diese Zerlegung besitzt jedoch *im allgemeinen* keine physi-
ische Bedeutung. Denn einmal ist weder die kinetische ($T$)
:h die potentielle Energie ($V$) der Gesamtschwingung gleich
· Summe der entsprechenden Energien der Einzelschwin-
ngen.[2]) Es ist vielmehr

$$\begin{cases} 2T = a_{11}\psi_1'^2 + a_{22}\psi_2'^2 + \ldots + 2a_{12}\psi_1'\psi_2' + 2a_{13}\psi_1'\psi_3' \ldots \\ 2V = c_{11}\psi_1^2 + c_{22}\psi_2^2 + \ldots + 2c_{12}\psi_1\psi_2 + 2c_{13}\psi_1\psi_3 \ldots, \end{cases}$$

$\psi' = d\psi/dt$ und die $a$ und $c$ Constante des Systems sind;
de enthalten also ausserdem noch Glieder, die eine Art
echselseitiger Energie" jener Elementarschwingungen vor-
llen. Und dann sind diese Elementarschwingungen für sich
ein überhaupt keine möglichen Schwingungen des freien
ɜtems. Schwingungen der Form

$$\psi_1 = f_1(t); \quad \psi_2 = \psi_3 = \ldots = \psi_n = 0$$

---

1) Vgl. zum ganzen Paragraphen: Ch. Lagrange, mécan. anal.
part. sect. VI; J. J. Thomson u. P. G. Tait, Treatise on nat. phil.
v. edit. § 313. 1879; Lord Rayleigh, Theory of sound Vol. 1. cap. IV,
*sen Voraussetzungen und Bezeichnungen im Folgenden gelten sollen.*

2) Vgl. J. J. Thomson u. P. G. Tait l. c. § 338.

können, auch wenn sie zwangsweise erregt werden, nicht bestehen, sobald das System sich selbst überlassen wird.[1])

Bei *bestimmter* Wahl der Systemcoordinaten, wenn diese die Hauptcoordinaten („normal coordinates“) des Systems sind, ändern sich die Verhältnisse vollkommen. Die Functionen $f(t)$ werden einfach harmonische Functionen der Zeit und zwar für unendlich kleine Schwingungen von der Form $A.\cos(n\,t-\varepsilon)$, und die Gleichungen

$$(2)\qquad \begin{cases} \psi_i = A_i \cos(n_i\,t - \varepsilon_i) \\ \psi_1 = \psi_2 \ldots = \psi_{i-1} = \psi_{i+1} \ldots = \ldots \psi_n = 0 \end{cases}$$

stellen stabile Schwingungsformen des freien Systems, die Partialschwingungen, dar.

Entscheidend dafür, ob dieser Fall vorliegt oder nicht, sind die Grössen $a_{ik}$ und $c_{ik}$ $(i \gtreqless k)$: Die notwendige und hinreichende Bedingung für die Möglichkeit einer einfachen Schwingung der Form (2) ist:

$$(3)\qquad \begin{cases} a_1 = a_2 = \ldots a_{i-1} = a_{i+1} = \ldots = a_n = 0 \\ c_1 = c_2 = \ldots c_{i-1} = c_{i+1} = \ldots = c_n = 0. \end{cases}$$

## § 2.

Begnügt man sich nicht einfach mit der Thatsache, dass die Gleichungen (2) nur dann die Bewegungsgleichungen des Systems befriedigen, wenn die Bedingungen (3) erfüllt sind; sucht man sich vielmehr über die physikalischen Beziehungen, welche dem zu Grunde liegen, klar zu werden, so ist bei der entscheidenden analytischen Bedeutung der Grössen $a_{ik}$ und $c_{ik}$

---

1) z. B.: Die allgemeinste Schwingung eines starren um einen festen Punkt beweglichen Systems lässt sich stets zerlegen in Schwingungen um drei beliebige, zu einander senkrechte Axen. Aber nur wenn diese Axen die Hauptträgheitsaxen sind, können diese Elementarschwingungen für sich bestehen.

Ebenso kann man die allgemeinste Schwingung einer nicht ganz homogenen, kreisförmigen Membran, Platte oder Glocke bis zu einem gewissen Grade in beliebiger Weise auffassen als die Summe von Schwingungen mit zwei, drei etc. Knotendurchmessern. Eine Schwingung mit etwa zwei Knotendurchmessern *allein* hervorzurufen, gelingt aber nur bei ganz bestimmter Lage der Knotendurchmesser. (Vgl. Lord **Rayleigh**, l. c. §§ 208, 209, 221; Phil. Mag. (5) **29**. p. 2. 1890; J. **Zenneck**, Wied. Ann. **66**. p. 170 f. 1898.)

($i \gtrless k$) von vornherein anzunehmen, dass die erste Aufgabe in dieser Richtung *die physikalische Interpretation der Grössen* $a_{ik}$ *und* $c_{ik}$ sein muss. Diese ist der Zweck des Folgenden.

§ 3.

Damit durch die Verwendung von Systemcoordinaten keine Weitläufigkeiten entstehen, mögen vor allem folgende Abmachungen getroffen werden.

a) Erfolgt eine Verrückung (oder auch Deformation) des Systems so, dass nur *eine* Systemcoordinate, etwa $\psi_i$, sich ändert und zwar um $d\psi_i$, so soll von einer „Verrückung des Systems in der Richtung der Systemcoordinate $\psi_i$ um $d\psi_i$“ gesprochen werden. In demselben Sinne soll „Geschwindigkeit oder Schwingung[1]) des Systems in der Richtung der Systemcoordinate $\psi_i$“ zu verstehen sein.

b) Wenn auf ein Systemteilchen Kräfte wirken mit den rechtwinkligen Componenten $X$, $Y$, $Z$, und $\delta x$, $\delta y$, $\delta z$ die Componenten des Weges sind, welchen das Teilchen zurücklegt, so lässt sich die vom ganzen System gleistete Arbeit $\sum(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z)$ auf die Form bringen:

$$\Psi_1 . \delta\psi_1 + \Psi_2 \delta\psi_2 + \dots$$

Bedeuten ebenso $PQR$ die rechtwinkligen Componenten eines auf ein Systemteilchen ausgeübten Impulses, so kann auch der Ausdruck $\sum(P\delta x + Q\delta y + R\delta z)$ umgeformt werden in $\xi_1 \delta\psi_1 + \xi_2 \delta\psi_2 + \dots$ Es sollen deshalb die Grössen $\Psi_1$, $\Psi_2$ etc. bez. $\xi_1$, $\xi_2$ etc. „die Componenten der Kraft bez. des Impulses in der Richtung der Systemcoordinaten $\psi_1$, $\psi_2$ etc.“ heissen.[2])

c) Irgend ein Teilchen des Systems möge bei einer Verrückung des Systems in der Richtung der Systemcoordinate $\psi_i$ um den unendlich kleinen Betrag $d\psi_i$ das Wegelement $ds_i = \sigma_i . d\psi_i$ zurücklegen. In der Richtung dieses Weg-

1) Eine solche ist durch die Gleichung (2) dargestellt.

2) Vgl. J. J. Thomson u. P. G. Tait, l. c. § 313; Lord Rayleigh, l. c. cap. IV.

elementes wirke auf das Teilchen die Kraft- oder Impulscomponente $K_s$. Dann soll

$$K_s \cdot \sigma_i$$

„das Moment der Kraft oder des Impulses $K_s$ bezüglich der Systemcoordinate $\psi_i$“ genannt werden.

§ 4.

Ueber die erste Frage, *die physikalische Bedeutung der Ausdrücke $a_{ik}$ und $c_{ik}$*, orientirt man sich am besten, wenn man von den eben definirten Grössen $\Psi$ und $\xi$ Gebrauch macht. Es ist[1])

$$\xi_1 = \frac{\partial T}{\partial \psi_1'} = a_{11}\,\psi_1' + a_{12}\,\psi_2' + \cdots$$

$$\xi_2 = \frac{\partial T}{\partial \psi_2'} = a_{21}\,\psi_1' + a_{22}\,\psi_2' + \cdots \text{ etc.}$$

und

$$\Psi_1 = \frac{\partial V}{\partial \psi_1} = c_{11}\,\psi_1 + c_{12}\,\psi_2 + \cdots$$

$$\Psi_2 = \frac{\partial V}{\partial \psi_2} = c_{21}\,\psi_2 + c_{22}\,\psi_2 + \cdots \text{ etc.}$$

Erteilt man dem System in der Gleichgewichtslage durch einen Stoss eine Geschwindigkeit in der Richtung *einer* Systemcoordinate etwa $\psi_i$, vom Betrage $\psi_i'$, so wird

$$\xi_1 = a_{1i}\,\psi_i'; \quad \xi_2 = a_{2i}\,\psi_i'; \ldots \xi_k = a_{ki}\,\psi_i'.$$

Obwohl also das System eine Geschwindigkeit nur in der Richtung *einer* Systemcoordinate $\psi_i$ erhielt, verursacht doch gerade diese Geschwindigkeit Impulse auch in der Richtung der anderen Systemcoordinaten. Die Folge davon ist, dass nicht nur in der Richtung der Systemcoordinate $\psi_i$, sondern auch in der Richtung der anderen Systemcoordinaten Schwingungen zu stande kommen. Ist $\psi_i' = 1$, so wird $\xi_1 = a_{1i}$, $\xi_2 = a_{2i} \ldots$, $\xi_k = a_{ki}$. Es bedeutet also $a_{ik} = a_{ki}$ den Impuls, den das System in der Richtung der Systemcoordinate $\psi_k$ (bez. $\psi_i$) erhält, wenn ihm in der Richtung der Systemcoordinate $\psi_i$ (bez. $\psi_k$) die Geschwindigkeit 1 erteilt wird.

1) Vgl. J. J. Thomson u. P. G. Tait, l. c. § 343; Lord Rayleigh, l. c. §§ 71 und 76.

Wird das System ausschliesslich in der Richtung *einer* ystemcoordinate, etwa $\psi_i$, aus der Gleichgewichtslage entfernt n den Betrag $\psi_i$, so wird:

$$\Psi_1 = c_{1i}\psi_i; \quad \Psi_2 = c_{2i}\psi_i; \; \ldots \; \Psi_k = c_{ki}\psi_i.$$

Es werden also dadurch, dass man das System in der chtung *einer* Systemcoordinate aus der Gleichgewichtslage rrückt, Kräfte auch in der Richtung der anderen System- ordinaten geweckt. Diese müssen, wenn man das System die Gleichgewichtslage zurückschnellen lässt, Anlass zu hwingungen auch in der Richtung der anderen System- ordinaten geben. Die Grösse der Kraft, welche auf das stem in der Richtung der Systemcoordinate $\psi_i$ (bez. $\psi_k$) rkt, wenn dasselbe in der Richtung der Systemcoordinate (bez. $\psi_i$) um die Einheit dieser Coordinate aus der Gleich- wichtslage entfernt wird, ist $c_{ik} = c_{ki}$.

Bei dieser Bedeutung der Grössen $a_{ik}$ und $c_{ik}$ $(i \gtreqless k)$ heisst o die Bedingung Gleichung (3) § 1 physikalisch nichts an- res als: nur dann ist eine einfache Schwingung in der Rich- ng nur *einer* Systemcoordinate möglich, wenn diese Schwin- ng nicht Kräfte oder Impulse in der Richtung der anderen stemcoordinaten liefert.[1]) Sind solche vorhanden, so muss rch dieselben eine sofortige Störung der Schwingung ein- sten; die Schwingung kann nicht stabil sein.

§ 5.

Die zweite Frage, *wie man sich die physikalische Entstehung eser störenden Impulse und Kräfte zu denken hat,* soll vorerst züglich der Impulse, der Grössen $a_{ik}$, beantwortet werden.

Das System besitze in einem bestimmten Augenblick in r Richtung der Systemcoordinate $\psi_i$ die „Geschwindigkeit" ', in der Richtung der Systemcoordinate $\psi_k$ die „Ge- hwindigkeit" $\psi_k'$. Der ersten „Geschwindigkeitscomponente" tspreche für ein Massenteilchen $dm$ die lineare Geschwindig-

1) Dieser Satz ist also physikalisch selbstverständlich. Er ist es so ır, dass man sich versucht fühlen kann, diesen Satz zum Ausgangs- nkt zu machen und daraus — und nicht aus den Differentialgleichungen r die Bewegung des Systems — die analytischen Bedingungen Glei- ung (3) § 1 abzuleiten.

keit $v_i$, der zweiten die lineare Geschwindigkeit $v_k$. Dann gilt für die lebendige Kraft $T$ des ganzen Systems

$$2T = \int v_i^2\, d\, m + \int v_k^2\, d\, m + 2\int v_i\, v_k \cos(v_i,\, v_k)\, d\, m,$$

also (vgl. Gleichung (1) § 1)

$$a_{ik}\, \psi_i'\, \psi_k' = \int v_i\, v_k \,.\cos(v_i\,, v_k)\,.\, d\, m.$$

Bedeutet $d\, s_i$ bez. $d\, s_k$ den Vector des unendlich kleinen Weges, den das Teilchen $d\, m$ beschreibt bei einer Verrückung des Systems in der Richtung der Systemcoordinate $\psi_i$ bez. $\psi_k$ um $d\,\psi_i$ bez. $d\,\psi_k$, so ist

$$d\, s_i = \sigma_i\,.\, d\,\psi_i\,, \qquad d\, s_k = \sigma_k\,.\, d\,\psi_k\,,$$

wo $\sigma_i\,\sigma_k$ für das betreffende Teilchen Constante sind. Daraus folgt

$$v_i = \sigma_i\,.\,\psi_i'\,, \qquad v_k = \sigma_k\,.\,\psi_k'$$

und

$$a_{ik} = \int \sigma_i\,\sigma_k\,.\cos(\sigma_i,\, \sigma_k)\, d\, m. \qquad (4)$$ [1]

Man hat sich demnach die Entstehung der Grössen $a_{ik}$ folgendermaassen zu denken:

---

1) Für die Analogie, die zwischen der Theorie dieser Schwingungen und derjenigen mancher elektromagnetischer Erscheinungen besteht (vgl. Lord Rayleigh, l. c. § 111b und cap. X B), bieten diese Verhältnisse eine besonders gute Illustration.

Die Gleichung für die kinetische Energie $T$ [Gleichung (1)]

$$2\, T = \ldots a_{ii}\,\psi_i'^2 + a_{kk}\,\psi_k'^2 + 2\, a_{ik}\,\psi_i'\,\psi_k'^2 \ldots$$

entspricht der Gleichung für die Energie $W$ zweier Stromkreise $i$ und $k$ mit den Intensitäten $i_i$ und $i_k$:

$$2\, W = p_{ii}\, i_i^2 + p_{kk}\,.\, i_k^2 + 2\, p_{ik}\, i_i\, i_k\,,$$

die Coefficienten $a_{ik}\,(i \gtreqless k)$ entsprechen den wechselseitigen Inductionscoefficienten $p_{ik}$. Die in § 4 besprochene physikalische Bedeutung von $a_{ik}$ findet ihr Analogon in der Definition von $p_{ik}$ als derjenigen Kraftlinienzahl, welche der Strom $i$ (bez. $k$) durch den Stromkreis $k$ (bez. $i$) hindurchschickt, wenn der Strom $i_i$ (bez. $i_k$) $= 1$ ist.

Die Gleichung (4) endlich steht zu der Gleichung für $T$ in derselben Beziehung, wie die Neumann'sche Formel

$$p_{ik} = \int\!\!\int \frac{d\, s_i\, d\, s_k}{r} \cos(d\, s_i,\, d\, s_k)$$

($d\, s_i$, $d\, s_k$ = Stromelement, $r$ ihr Abstand) zu der Gleichung für $W$.

*Erhält das System in der Richtung der Systemcoordinate* $\psi_i$ *ne „Geschwindigkeit"* $\psi_i'$ *und zwar vom Betrage* $\psi_i' = 1$*, so hat gend ein Massenteilchen* $dm$ *des Systems bei dieser ewegung eine Geschwindigkeit* $\sigma_i$ (vgl. Fig. 1), *eine ewegungsgrösse* $\sigma_i\, dm$*. Diese besitzt im allgeeinen eine Componente auch in derjenigen Richng* $\sigma_k$*, in welcher dasselbe Teilchen bei einer Verickung des Systems in der Richtung einer anderen stemcoordinate* $\psi_k$ *verschoben worden wäre. Die Grösse dieser omponente ist*

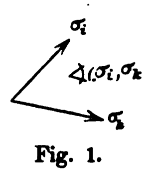


Fig. 1.

$$= \sigma_i \cos(\sigma_i, \sigma_k)\, d m\,,$$

r *„Moment bezüglich der Systemcoordinate* $\psi_k$" (vgl. § 3c)

$$= \sigma_i \cdot \sigma_k \cos(\sigma_i; \sigma_k)\, d m\,.$$

*Alle diese Momente der einzelnen Teilchen setzen sich zuammen zu der Grösse* $a_{ik}$*, dem Gesamtimpuls, den in diesem alle das System in der Richtung der Systemcoordinate* $\psi_k$ *erhält.*[1])

1) Beispiel: ein starres, um einen festen Punkt drehbares System. Systemcoordinaten seien die Drehungswinkel um drei zu einander nkrechte Axen $XYZ$ (vgl. Fig. 2). $x\,y\,z$ seien die rechtwinkligen Codinaten eines Massenteilchens $dm$, , $r_y$, $r_z$ dessen Entfernung von den ei Axen. Dann wird

$$\left.\begin{aligned} \sigma_1 &= r_x \\ \sigma_2 &= r_y \\ \sigma_3 &= r_z \end{aligned}\right\} \text{aber nur der Grösse nach;}$$

$$\cos(\sigma_1, \sigma_2) = -\frac{x\,y}{r_x\, r_y}\,,$$

$$\cos(\sigma_2, \sigma_3) = -\frac{y\,z}{r_y\, r_z}\,,$$

$$\cos(\sigma_3, \sigma_1) = -\frac{z\,x}{r_z\, r_x}\,,$$

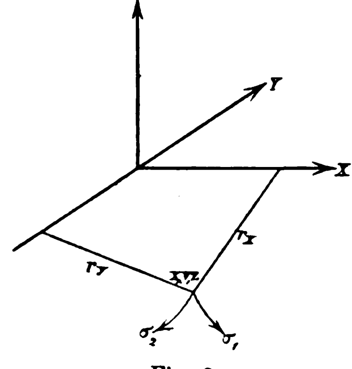


Fig. 2.

so:

$$a_{12} = -\int x\,y\,d m\,, \quad a_{23} = -\int y\,z\,d m\,, \quad a_{31} = -\int z\,x\,d m\,.$$

lan gelangt also zu den *Deviationsmomenten*, die einen speciellen Fall er Grössen $a_{ik}$ $(i \lesseqgtr k)$ darstellen.

§ 6.

Für die Frage nach der *physikalischen Entstehung der „Kräfte“* $c_{ik}$ sei vorerst vorausgesetzt, dass die Kraft, welche auf irgend ein Massenelement $\varrho\, d\tau$ wirkt, eine Kräftefunction besitze, die eindeutige und stetige Function ausschliesslich der Coordinaten des betreffenden Elementes sein soll. Das Coordinatensystem sei ein rechtwinkliges, sein Nullpunkt falle zusammen mit der Ruhelage des Teilchens.

Für die Ruhelage des Teilchens habe die von aussen auf dasselbe ausgeübte Kraft die Componenten $X_0 . \varrho\, d\tau$, $Y_0 . \varrho\, d\tau$, $Z_0 . \varrho\, d\tau$. Die Componenten $X_0$, $Y_0$, $Z_0$ sollen in $X$, $Y$, $Z$ übergehen, wenn das Teilchen sich an dem der Ruhelage unendlich nahen Punkte mit den Coordinaten $x\; y\; z$ befindet. Dann bestehen angenähert die Gleichungen:

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} X &= X_0 + \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_0 x + \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_0 y + \left(\frac{\partial X}{\partial z}\right)_0 z = X_0 + F_x, \\ Y &= Y_0 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_0 x + \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_0 y + \left(\frac{\partial Y}{\partial z}\right)_0 z = Y_0 + F_y, \\ Z &= Z_0 + \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_0 x + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_0 y + \left(\frac{\partial Z}{\partial z}\right)_0 z = Z_0 + F_z. \end{aligned}\right.$$

Nun handelt es sich im Folgenden nur um die Arbeit, welche das System leistet, wenn es aus irgend einer Stellung in die Gleichgewichtslage zurückgeführt wird. Zu dieser Arbeit leisten aber die Kräfte mit den Componenten $X_0$, $Y_0$, $Z_0$ keinen Beitrag. In Betracht kommt also nur die Kraft $F . \varrho\, d\tau$, deren Componenten $(F_x, F_y, F_z)\, \varrho\, d\tau$ durch die Gleichungen (5) definirt sind.

Für die Arbeit $dV$, welche ein Massenelement $\varrho\, d\tau$ leistet, wenn es aus einer Stellung mit den unendlich kleinen Coordinaten $x$, $y$, $z$ zurückgeht in die Gleichgewichtslage und dabei den unendlich kleinen Weg $s$ beschreibt, gilt

$$(6)\qquad dV = \tfrac{1}{2} . F s \cos(F, s) . \varrho\, d\tau .$$

Das Teilchen $\varrho\, d\tau$ möge die Stellung $x$, $y$, $z$ dadurch erreicht haben, dass man dem System gleichzeitig eine Verschiebung in der Richtung der Systemcoordinate $\psi_i$ um den unendlich kleinen Betrag $\psi_i$ und in der Richtung der Systemcoordinate $\psi_k$ um den unendlich kleinen Betrag $\psi_k$ erteilte.

Bei der ersteren Verschiebung mache das Teilchen den unendlich kleinen Weg $s_i$, bei der letzteren $s_k$. Die zurücktreibende Kraft $F$ sei am Endpunkte des ersten Weges $F_i$, des zweiten $F_k$. Dann ist der Beitrag $dV$, den das Potential $V$ [Gleichung (1)] dem betrachteten Massenelement verdankt,

$$dV = \tfrac{1}{2}[F_i + F_k] \cdot [s_i + s_k] \cdot \cos([F_i + F_k], [s_i + s_k]) \cdot \varrho \, d\tau,$$

wenn die Ausdrücke in den eckigen Klammern Vectorsummen bedeuten. Führt man diese Gleichung aus, so folgt

$$dV = \tfrac{1}{2}\,[F_i \cdot s_i \cos(F_i, s_i) + F_k \cdot s_k \cdot \cos(F_k, s_k) + F_i \cdot s_k \cdot \cos(F_i, s_k) \\ + F_k \cdot s_i \cdot \cos(F_k, s_i)] \cdot \varrho \, d\tau.$$

Da nach den Gleichungen (5), in welchen wegen der Annahme einer Kräftefunction $\partial X / \partial y = \partial Y / \partial x$ etc. ist,

$$F_i \cdot s_k \cdot \cos(F_i, s_k) = F_k \cdot s_i \cdot \cos(F_k, s_i),$$

so erhält man für das Potential $v$ des Systems:

$$2V = \int F_i s_i \cos(F_i, s_i) \cdot \varrho \, d\tau + \int F_k s_k \cos(F_k, s_k) \cdot \varrho \, d\tau \\ + 2\int F_i s_k \cos(F_i, s_k) \cdot \varrho \, d\tau.$$

Der Vergleich dieses Ausdruckes mit demjenigen von § 1 giebt:

$$c_{ik} \cdot \psi_i \cdot \psi_k = \int F_i \cdot \psi_k \cdot \cos(F_i, \psi_k) \cdot \varrho \, d\tau \\ = \int F_k \cdot \psi_i \cos(F_k, s_i) \cdot \varrho \, d\tau.$$

Aus den schon früher gebrauchten Gleichungen

$$s_i = \sigma_i \, \psi_i; \qquad s_k = \sigma_k \, \psi_k$$

folgt nun vermöge Gleichung (5)

$$F_i = f_i \cdot \psi_i, \qquad F_k = f_k \cdot \psi_k,$$

wo $f_i$, $f_k$ ebenso wie $\sigma_i$, $\sigma_k$ für ein bestimmtes Element des Systems als Constante zu betrachten sind. So wird endlich:

$$c_{ik} = \int f_i \cdot \sigma_k \cdot \cos(f_i, \sigma_k) \cdot \varrho \, d\tau = \int f_k \cdot \sigma_i \cdot \cos(f_k, \sigma_i) \cdot \varrho \, d\tau.$$

Auf Grund dieses Ausdruckes hat man sich folgende Vorstellung über die physikalische Entstehung der störenden „Kraft“ $c_{ik}$ zu bilden:

*Wird das System in der Richtung einer Systemcoordinate* $\psi_i$ *aus der Gleichgewichtslage verschoben um den Betrag* $\psi_i = 1$, *so wirkt auf ein Massenelement* $\varrho\, d\tau$, *welches bei dieser Verschiebung den unendlich kleinen Weg* $\sigma_i$ *gemacht hat, eine zurücktreibende Kraft* $f_i \cdot \varrho\, d\tau$. *Diese Kraft besitzt eine Componente auch in derjenigen Richtung* $\sigma_k$, *in welcher dasselbe Element bei einer Verrückung des Systems in der Richtung einer anderen Systemcoordinate* $\psi_k$ *verschoben worden wäre. Die Grösse dieser Componente ist*

$$f_i \cos(f_i, \sigma_k) \cdot \varrho\, d\tau,$$

*das „Moment dieser Componente bezüglich der Systemcoordinate* $\psi_k$“

$$f_i\, \sigma_k \cos(f_i, \sigma_k) \cdot \varrho\, d\tau.$$

*Die „Momente“ aller Massenteilchen des Systems summiren sich und liefern eben die Grösse* $c_{ik}$.

§ 7.

Bei *elastischen* Systemen treffen die Voraussetzungen von § 6 nicht mehr zu. Jedoch genügt eine einfache Umformung des Potentiales, um dieselben Verhältnisse wie dort herzustellen.

Das elastische Potential $W$ hat die Form

$$(7)\quad \begin{cases} 2\, W = \int \Big[ X_x \dfrac{\partial u}{\partial x} + Y_y \dfrac{\partial v}{\partial y} + Z_z \dfrac{\partial w}{\partial z} + X_y \left( \dfrac{\partial u}{\partial y} + \dfrac{\partial v}{\partial x} \right) \\ \qquad\qquad + Y_z \left( \dfrac{\partial v}{\partial z} + \dfrac{\partial w}{\partial y} \right) + Z_x \left( \dfrac{\partial w}{\partial x} + \dfrac{\partial u}{\partial z} \right) \Big] d\tau, \end{cases}$$

wo $X_x$ etc. in der üblichen Weise die Componenten der Druckkräfte und $u$, $v$, $w$ die Componenten der unendlich kleinen Strecke $s$ bezeichnen, um welche das Volumenelement $d\tau$ bei der betreffenden Deformation aus der Gleichgewichtslage sich entfernt hat.

Es bezeichne $G$ den Vector der auf die Volumeneinheit wirkenden inneren Kräfte, $P$ den Vector der auf die Ober-

fläche des Systems — und zwar pro Flächeneinheit — von aussen ausgeübten Druckkräfte. Dann gelten die Gleichungen

$$-G_x = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z},$$

$$-G_y = \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z},$$

$$-G_z = \frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z};$$

$$-P_x = X_x \cos(n, x) + X_y \cos(n, y) + X_z \cos(n, z),$$

$$-P_y = Y_x \cos(n, x) + Y_y \cos(n, y) + Y_z \cos(n, z),$$

$$-P_z = Z_x \cos(n, x) + Z_y \cos(n, y) + Z_z \cos(n, z),$$

worin $n$ die nach innen gerichtete Normale des Oberflächenelementes $d\,o$, auf welches sich $P$ bezieht, bedeutet.

Die partielle Integration von $W$, Gleichung (7), liefert dann

$$2\,W = \int (G_x . u + G_y . v + G_z . w)\, d\tau + \int (P_x . u + P_y . v + P_z . w)\, d\,o$$

$$= \int G . s . \cos(G, s)\, d\tau \qquad + \int P . s . \cos(P, s) . d\,o .$$

Als Beitrag eines *Volumenelementes* $d\tau$ kann also aufgefasst werden der Ausdruck

$$\tag{8} \tfrac{1}{2}\, G . s . \cos(G, s)\, d\tau ,$$

oder, falls auch noch äussere Kräfte (Vector $F$, § 6) vorhanden sind,

$$\tag{8a} \tfrac{1}{2}\, [\varrho F + G] . s . \cos([\varrho F + G], s) . d\tau ,$$

worin unter $[\varrho F + G]$ die Vectorsumme von $\varrho F$ und $G$ zu verstehen ist.

Als Beitrag eines *Oberflächenelementes* $d\,o$ hat man zu betrachten die Grösse

$$\tag{9} \tfrac{1}{2}\, P . s . \cos(P, s) . d\,o .$$

Die Ausdrücke (8) und (9) haben genau die Form wie der entsprechende Ausdruck (6), § 6. Bei ihrer physikalischen Interpretation braucht man also nur genau nach dem in § 6 gegebenen Schema zu verfahren.

Strassburg i. E., Physikalisches Institut.

(Eingegangen 24. April 1901.)

## 13. *Ueber Elektricitätszerstreuung in grösseren Höhen*[1]*; von H. Ebert.*

Durch die interessanten Untersuchungen der Herren J. Elster und H. Geitel über die Elektricitätszerstreuung in der Luft[2]) haben Messungen der Geschwindigkeit, mit welcher ein gut isolirter, elektrisch geladener, vor directer Bestrahlung geschützter Metallkörper seine Ladung verliert, eine erhöhte Bedeutung gewonnen, da sie die Vermutung zu stützen scheinen, dass diese Entladungsvorgänge durch frei bewegliche positiv und negativ geladene Teilchen, „Ionen", bedingt sind. Dadurch wird die in der Nähe des Erdbodens gewöhnlich mehr oder weniger „unipolar" gefundene Leitfähigkeit der Luft in Beziehung gesetzt zu den Erscheinungen, wie sie die durch Röntgen-, Becquerel- oder Kathodenstrahlen ionisirten Gase aufweisen. Die fast gleichzeitigen Arbeiten des Hrn. Ph. Lenard weisen auf die ultraviolette Sonnenstrahlung als eine der möglichen Ursachen der in der Luft vorhandenen Ionen hin.[3]) Mit Rücksicht auf die genannten Untersuchungen musste es erwünscht erscheinen über die Zerstreuungsverhältnisse im freien Luftmeere in grösseren Höhen, im *Luftballon*, Aufschluss zu erhalten, da Bergbeobachtungen immer durch die über Spitzen stattfindende grosse Verdich-

1) Die vorliegende Mitteilung ist ein gedrängter Auszug zweier in den Sitzungsber. d. k. bayer. Akad. d. Wissensch. math.-physik. Klasse **30.** Heft 3. p. 511. 1900 und **31.** Heft 1. p. 35. 1901 erschienenen Abhandlungen, auf die bezüglich aller Einzelheiten, namentlich der aeronautischen und meteorologischen, verwiesen sei.

2) J. Elster u. H. Geitel, Ann. d. Phys. **2.** p. 425. 1900; vgl. auch Physik. Zeitschr. **1.** p. 11. 1899; Terrestrial Magnetism and atmospheric electricity **4.** p. 213. 1899; J. Elster, Physik. Zeitschr. **2.** p. 113. 1900; H. Geitel, Physik. Zeitschr. **2.** p. 116. 1900.

3) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **1.** p. 486. 1900; **3.** p. 298. 1900.

tung der elektrischen Niveauflächen gestört erscheinen. Ich habe daher im vergangenen und in diesem Jahre drei von Hrn. Dr. Rob. Emden geführte Fahrten mit dem Freiballon unternommen, bei denen mit dem Elster-Geitel'schen Apparate die Zerstreuung für beide Vorzeichen gemessen wurde. Das Instrument hing dabei in der Gondel selbst, oder stand auf einem am Aussenrande derselben befestigten einstellbaren Tischchen. Da schon wegen der Verschiedenheit der Sonnenstrahlung, sowie der meteorologischen Elemente ein verschiedenes Verhalten mit den Jahreszeiten vermutet werden musste, so wurde eine Sommerfahrt (30. Juni 1900), eine Spätherbstfahrt (10. November 1900 ohne Schneebedeckung der Landschaft) und eine Winterfahrt (17. Januar 1901 bei schneebedeckter Landschaft) unternommen.

Zuvor musste festgestellt werden, ob nicht der Ballon selbst die Messungen beeinflusse. Vor der dritten Fahrt waren die Verhältnisse dazu besonders günstig; *ein Einfluss des an das geladene Instrument herangebrachten Ballons war nicht nachweisbar*, wie denn auch die nach Hrn. Börnstein's[1]) Vorschlag angestellten Messungen des Hrn. Tuma[2]) keine merkliche Ballonladung erkennen liessen.

Schon die bei heissem Sommerwetter unternommene *erste Fahrt*, die bis 2920 m Höhe führte, liess erkennen, dass das unten gewöhnlich angetroffene, unipolare Verhalten, bei dem negativ geladene Körper meist schneller entladen werden, also ein Ueberschuss freier +Ladungen angedeutet ist, nach der Höhe zu abnimmt bei gleichzeitiger Zunahme der Zerstreuungsgeschwindigkeiten für beide Vorzeichen selbst. Nur wo Wasserdampfcondensation die freie Beweglichkeit der Ionen beeinträchtigte, so über den Köpfen emporsteigender Cumulussäulen, war die Leitfähigkeit ebenso, wie man es auf dem Erdboden bei Nebelbildung beobachtet, erheblich vermindert. Deutlicher noch trat diese Ionenverteilung mit der Höhe bei der *zweiten Fahrt* hervor, bei der im Ganzen drei sowohl nach ihrem meteorologischen Verhalten (Temperatur, Feuchtigkeit,

---

1) R. Börnstein, Wied. Ann. 62. p. 680. 1897.

2) J. Tuma, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, math.-phys. Kl., Abteil. IIa. p. 227. 1899.

Mischungsverhältnis [d. i. kg Wasserdampf pro kg trockener Luft], Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit) wie nach ihren elektrischen Eigenschaften deutlich voneinander unterschiedene Luftschichten angetroffen wurden. Den Boden bedeckte Nebel, aber in der Höhe hatten wir tiefblauen Himmel, an dem nur einige Cirruswolken standen. In der zweiten (etwa von 1240 bis 3000 m reichenden) Schicht wurden die Zahlen der folgenden Tabelle erhalten, in der die Bezeichnungen dieselben wie in den Arbeiten der Herren Elster und Geitel sind ($E$ die am Zerstreuungskörper in 15 Minuten neutralisirte Elektricitätsmenge, mittels des Coulomb'schen Zerstreuungsgesetzes auf den Fall bezogen, dass der Körper dauernd auf der Spannung von 1 Volt erhalten würde; $a$ die in 1 Minute neutralisirte Elektricitätsmenge, ausgedrückt in Procenten der ursprünglichen Ladung; $q = a_- / a_+$).

| Zeit | Höhe | Temperatur | Relative Feuchtigkeit | Mischungsverhältnis |
|---|---|---|---|---|
| $8^h 56^m$ bis $9^h 11^m$ | 1975 m | +4,2° C. | 38 % | 0,0024 |
| 9 15 „ 9 26 | 2160 | +2,7 | 38 | 0,0024 |
| 9 28 „ 9 43 | 2275 | +1,7 | 44 | 0,0024 |
| 9 45 „ 10 — | 2420 | +0,5 | 47 | 0,0024 |
| 10 18 „ 10 33 | 2890 | −3,8 | 55 | 0,0022 |
| 10 38 „ 10 53 | 2965 | −4,7 | 56 | 0,0022 |

| Spannungen | Spannungsabnahme pro 15 Minuten | | | |
|---|---|---|---|---|
| 214—196 | 18 Volt | $E_+ = 3,79$ | $a_+ = 1,16$ % | $q = 1,81$ |
| 192—171 | 29 „ | $E_- = 6,84$ | $a_- = 2,10$ | |
| 222—187 | 35 „ | $E_- = 7,44$ | $a_- = 2,29$ | $q = 1,28$ |
| 221—193 | 28 „ | $E_+ = 5,86$ | $a_+ = 1,79$ | |
| 225—206 | 19 „ | $E_+ = 3,81$ | $a_+ = 1,17$ | $q = 1,40$ |
| 224—198 | 26 „ | $E_- = 5,33$ | $a_- = 1,63$ | |

In der dritten (über 3000 m angetroffenen) Schicht, welche sich namentlich durch geringeren Dampfgehalt (vgl. das Mischungsverhältnis) auszeichnete, ergaben sich die folgenden Werte:

| Zeit | Höhe | Temperatur | Relative Feuchtigkeit | Mischungs-verhältnis |
|---|---|---|---|---|
| $11^h\ 7^m$ bis $11^h\ 22^m$ | 3400 m | −8,0° C. | 40 % | 0,0014 |
| 11 28 „ 11 43 | 3705 | −8,0 | 40 | 0,0014 |
| 12 10 „ 12 25 | 3710 | −8,0 | 40 | 0,0014 |
| 12 35 „ 12 50 | 3770 | −8,5 | 42 | 0,0014 |

| pannungen | Spannungs-abnahme pro 15 Minuten | | | |
|---|---|---|---|---|
| 216—179 | 47 Volt | $E_+ = 8,14$ | $a_+ = 2,50$ % | $q = 1,10$ |
| 214—174 | 40 „ | $E_- = 8,97$ | $a_- = 2,75$ | |
| 208—169 | 39 „ | $E_- = 9,00$ | $a_- = 2,76$ | $q = 0,93$ |
| 211—169 | 42 „ | $E_+ = 9,62$ | $a_+ = 2,96$ | |

*In der über 3000 m angetroffenen, der Durchstrahlung irker ausgesetzten trockeneren, höheren Schicht war das Leit-rmögen der Luft erheblich gesteigert und erreichte Werte, elche die zur gleichen Jahreszeit an klaren Tagen erreichten aximalentladungsgeschwindigkeiten am Boden um das Drei- bis erfache übertrafen. Dabei war das Verhältnis der Zerstreuungs-efficienten für beide Ionenarten nahezu das gleiche (q im Mittel eich 1,02) geworden.*

Bei der bei länger andauerndem barometrischen Winter-aximum und klarem, kalten Wetter angestellten *dritten Fahrt* urden alle früher erhaltenen Resultate bestätigt und ausser-m dadurch ein wenigstens angenäherter Vergleich mit den n Boden herrschenden Zerstreuungsverhältnissen erzielt, dass ährend der ganzen Fahrtdauer mit einem vorher und nachher it dem Balloninstrumente genau verglichenen zweiten Appa-te von Hrn. Ingenieur K. Lutz die Zerstreuung in München stimmt wurde. Die mit Strichen versehenen Zahlen der lgenden Tabellen geben die auf das Balloninstrument redu-rten gleichzeitigen Angaben des Bodeninstrumentes an; $V$ be-utet das Verhältnis: Zerstreuung im Ballon zu Zerstreuung n Erdboden.

In der untersten (vom Boden bis in etwa 1400 m reichen-n) Schicht wurde noch starke Unipolarität gefunden:

| Zeit | Höhe | Temperatur | Relative Feuchtigkeit | Mischungsverhältnis | Spannungen |
|---|---|---|---|---|---|
| 9h 18m bis 9h 33m | 995 m | +1,6° C. | 49 % | 0,0024 | 189—183 |
| 9 37 „ 9 52 | 1275 | +3,0 | 49 | 0,0025 | 199—172 |

| Spannungsabnahme pro 15 Minuten | Vorzeichen | *E* | *a* % | *q* | *a'* % | *q'* | *V* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 Volt | + | 1,38 | 0,41 | } 4,58 | 0,51 | } 0,86 | 0,80 |
| 27 „ | − | 6,32 | 1,89 | | 0,44 | | 4,3 |

Diese Unipolarität glich sich in der zweiten (von 1400 bis 2000 m reichenden, fast völlig isothermen) Schicht mehr und mehr aus, während die Zerstreuungen sowohl für + wie für — Ladungen erheblich zunahmen. Die folgenden Zahlen wurden erhalten, während das Instrument in einem weitmaschigen, gleichmässig geladenen Drahtkäfig eingebaut war. Dadurch werden, wie dies die Herren Elster und Geitel bereits gezeigt haben (l. c. p. 440) die Entladungsgeschwindigkeiten gesteigert, im vorliegenden Falle um das Doppelte, wie längere Messungsreihen neben dem Vergleichsinstrumente gezeigt hatten. Eingehend war geprüft worden, ob der Käfig trotz der Weite seiner Maschen doch nach innen hin genügend schirmt, sodass ein in sein Inneres gebrachtes, geladenes Teilchen von der Käfigladung selbst fast völlig unbeeinflusst ist.

| Zeit | Höhe | Temperatur | Relative Feuchtigkeit | Mischungsverhältnis | Spannungen |
|---|---|---|---|---|---|
| 10h 2m bis 10h 17m | 1470 m | +4,4° C. | 44 % | 0,0027 | 192—141 |
| 10 22 „ 10 27 | 1550 | +4,5 | 45 | 0,0028 | 180—141 |
| 10 29 „ 10 40 | 1605 | +4,3 | 46 | 0,0028 | 197—126 |

| Spannungsabnahme pro 15 Minuten | Vorzeichen | *E* | *a* % | *q* | *a'* % | *q'* | *V* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 51 Volt | + | 13,39 | 4,01 | } 2,18 | 0,96 | } 1,50 | 4,2 |
| (117) „ | − | 31,81 | 9,53 | | } 1,44 | | } 7,1 |
| (97) „ | − | 26,45 | 7,93 | — | | | |

Der Vergleich der im Ballon mit denen am Boden erhaltenen Zahlen (letztere sind schon mit Rücksicht darauf, dass oben mit Käfig beobachtet wurde, reducirt) lässt erkennen, dass die Leitfähigkeit schon in diesen Höhen ausserordentlich gesteigert war.

Noch mehr trat dies in der dritten, bei dieser Fahrt erreichten höchsten Schicht (über 2000 m) hervor; die zwischen den beiden horizontalen Strichen stehenden mittleren Zahlen beziehen sich auf Messungen mit dem Käfig, die andern auf solche ohne diesen.

| Zeit | Höhe | Temperatur | Relative Feuchtigkeit | Mischungsverhältnis | Spannungen |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^h 52^m$ bis $11^h 12^m$ | 1930 m | +3,3° C. | 42 % | 0,0027 | 189—170 |
| 11 17 „ 11 32 | 2285 | +2,1 | 42 | 0,0025 | 198—168 |
| 11 42 „ 11 47 | 2375 | +1,7 | 43 | 0,0024 | 174—122 |
| 11 49 „ 11 59 | 2560 | +1,7 | 42 | 0,0024 | 183—104 |
| 12 4 „ 12 9 | 2880 | +0,3 | 42 | 0,0023 | 142—104 |
| 12 11 „ 12 17 | 2930 | −1,0 | 42 | 0,0023 | 178—104 |
| 12 19 „ 12 24 | 3005 | −1,9 | 46 | 0,0023 | 179—125 |
| 12 32 „ 12 47 | 3105 | −2,2 | 47 | 0,0023 | 198—183 |
| 12 51 „ 1 6 | 3060 | −2,1 | 46 | 0,0024 | 188—126 |

| Spannungsabnahme pro 15 Minuten | Vorzeichen | $E$ | $a$ % | $q$ | $a'$ % | $q'$ | $V$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (14) Volt | + | 3,44 | 1,03 | 2,07 | 0,36 | 1,11 | 2,9 |
| 30 „ | − | 7,12 | 2,13 | | 0,40 | | 5,2 |
| (156) „ | + | 46,21 | 13,86 | | 0,60 | | 20,8 |
| (119) „ | + | 36,80 | 11,04 | | | | |
| (114) „ | − | 40,57 | 12,16 | | | 2,03 | |
| (185) „ | − | 58,33 | 17,48 | 1,17 | | | 11,9 |
| (162) „ | − | 46,78 | 14,03 | | 1,22 | | |
| 15 „ | + | 3,40 | 1,02 | 5,10 | 0,31 | 1,71 | 3,3 |
| 62 „ | − | 17,36 | 5,20 | | 0,54 | | 9,6 |

In dieser Luftschicht wurden bei Anwendung des Käfigs die grössten Entladungsgeschwindigkeiten erhalten, die ich je beobachtet habe. Während bei den Messungen am Boden

für jede Beobachtung gewöhnlich ein Zeitraum von 20 bis 30 Minuten gewählt wird, um einen deutlichen Rückgang der Blättchen zu erhalten, fielen dieselben hier oben bei *beiden* Vorzeichen (also *kein* Hallwachseffect) so rasch zusammen, dass die Messung bereits nach 5 Minuten abgebrochen werden musste, da ein weiteres Warten zu zu kleinen Divergenzen geführt hätte, bei denen die Potentialmessungen ungenau werden. Dieses rasche Verschwinden der Ladungen hat den grossen Vorteil, dass viel mehr Einzelmessungen ausgeführt werden können, sodass man für einzelne Luftschichten geltende Werte erhalten kann, auch wenn man bei rascher Verticalbewegung die Schichten schnell wechseln muss.

Die zwischen $11^h 42^m$ und $11^h 47^m$ in 2375 m Höhe erhaltene Zerstreuungsgeschwindigkeit von 13,86 Proc. für +Ladung übertrifft diejenige, welche man gleichzeitig unten (nach den Angaben des Vergleichsinstrumentes und der oben angegebenen Reduction) bei demselben Instrumente *mit* dem Käfig erhalten haben würde, um das 23 fache. Noch grösser war die Entladungsgeschwindigkeit der —Ladung zwischen $12^h 11^m$ bis $12^h 17^m$ in 2930 m mit $a_- = 17,48$ Proc. Die Fahrt stand unter der Wirkung einer schon seit vielen Tagen andauernden grossen Luftklarheit und absteigender Luftströme, welche wahrscheinlich sehr ionenreiche Höhenluft dem Instrumente zuführten.

---

Durch diese Ergebnisse dürfte gezeigt sein, dass die Entladungsgeschwindigkeit elektrisirter Körper in der That mit der Erhebung in der freien Atmosphäre erheblich zunimmt und zwar für beide Vorzeichen. Die am Boden meist beobachtete Unipolarität der Leitung kann indessen bis auf 2000—3000 m hinaufreichen und besonders ein Ueberwiegen freier +Elektricität in diesen Schichten war bei den angestellten Fahrten durch die grösseren Entladungsgeschwindigkeiten angezeigt, die der negativ geladene Zerstreuungskörper daselbst erfährt. Ausserdem ist die Zerstreuung in sehr beachtenswerter Weise von meteorologischen Factoren abhängig.

München, April 1901.

(Eingegangen 14. Mai 1901.)

## 14. *Beiträge zur Kenntnis der Linienspectra;* *von C. Runge und F. Paschen.*

---

In einem Aufsatz, den J. R. Rydberg[1]) im Jahre 1893 veröffentlicht hat, bespricht er die zusammengesetzten Triplets der ersten Nebenserie in den Spectren von Calcium, Strontium, Zink, Cadmium, Quecksilber. In den zusammengesetzten Triplets hat man es nicht mit drei einzelnen Linien zu thun, sondern jede dieser Linien ist von schwächeren begleitet, deren Abstände gewisse Gesetze befolgen, die von Rydberg aufgefunden worden sind. Er findet nun, dass die Quecksilberlinien nach den Beobachtungen von Kayser und Runge sich nicht in derselben Weise anordnen lassen, wie die entsprechenden Linien der anderen Elemente, und kommt zu dem Schluss, dass die Beobachtungen von Kayser und Runge wahrscheinlich unvollständig sind, und dass neue Beobachtungen nötig sind, um über die zusammengesetzten Triplets des Quecksilberspectrums Aufschluss zu gewinnen.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der Schwingungen des Quecksilberlichtes im magnetischen Felde, die noch nicht zum Abschluss gebracht ist, haben wir das Licht von Geissler'schen Röhren mit Quecksilberelektroden[2]) sowie das Licht einer Arons'schen Quecksilberlampe in einer Form ähnlich der von Perot und Fabry angegebenen mit einem grossen Rowland'-

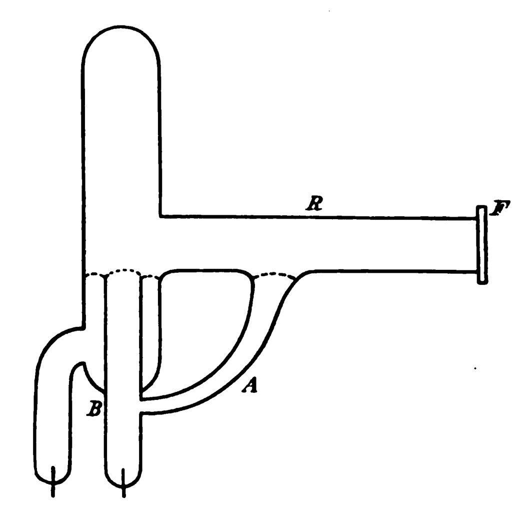
---

1) J. R. Rydberg, Wied. Ann. 50. p. 625. 1893 und Öfersigt af konigl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar Nr. 8. Stockholm 1893.

2) Die Form ist von F. Paschen angegeben und beschrieben. Vgl. Physik. Zeitschr. 1. p. 478. 1900.

schen Gitter untersucht. Die Arons'sche Röhre hatte nachstehende Form (vgl. Figur).

Sie unterscheidet sich von Perot und Fabry's Anordnung durch das mit dem Quarzfenster *F* verschlossene angesetzte Rohr *R*, welches mit dem Rohr *B* durch die Röhre *A* communicirt. Diese hat den Zweck, das Niveau des Quecksilbers in *B* einigermaassen an der Mündung zu halten, was bei Perot und Fabry's Lampe nicht erreichbar ist, und das




in *R* condensirte Quecksilber dem Behälter *B* zuzuführen. Diese Röhre konnte eine Stunde lang ohne Kühlung betrieben werden.

Dabei haben wir nun in der That gefunden, dass die von Kayser und Runge beobachteten und gemessenen Linien der Triplets der ersten Nebenserie noch durch einige schwächere Linien zu ergänzen sind. Die Wellenlängen wurden an die von Kayser und Runge gemessenen Wellenlängen angeschlossen, teils, indem wir diese ausglichen und zwischen ihnen interpolirten, teils, indem wir die Geister einer starken Linie benutzten, um die Wellenlängen der benachbarten Linie an die der starken Linie anzuschliessen. Eine genauere Bestimmung der Wellenlängen würde berücksichtigen müssen, dass die hier

einzeln aufgeführten Linien wahrscheinlich alle aus mehreren
nponenten bestehen. In den höheren Ordnungen des Row-
d'schen Gitters sieht man deutliche Anzeichen der Auf-
ıng; aber die Dispersion ist nicht ganz hinreichend, um
se Messungen durchzuführen. Die beiden beobachteten zu-
ımengesetzten Triplets bestehen mit unseren Ergänzungen
den folgenden Linien.

| λ | $\frac{1}{\lambda}$ | λ Kayser u. Runge |
|---|---|---|
| 3 663,46 | 27 296,60 | } 3 663,25 |
| 3 663,05 [1]) | 27 299,65 | |
| 3 655,00 | 27 359,78 | 3 654,94 |
| 3 650,31 | 27 394,93 | 3 650,31 |
| 3 131,95 | 31 928,99 | 3 131,94 |
| 3 131,66 | 31 931,95 | 3 131,68 |
| 3 125,78 | 31 992,01 | 3 125,78 |
| 2 967,64 | 33 696,81 | — |
| 2 967,37 | 33 699,87 | 2 967,37 |
| 3 027,66 | 33 028,81 | 3 027,62 |
| 3 025,79 | 33 049,22 | — |
| 3 023,64 | 33 072,72 | 3 023,71 |
| 3 021,68 | 33 094,17 | 3 021,64 |
| 2 655,29 | 37 660,67 | 2 655,29 |
| 2 653,86 | 37 680,96 | 2 653,89 |
| 2 652,22 | 37 704,27 | 2 652,20 |
| 2 536,12 | 39 430,31 | — |
| 2 534,89 | 39 449,45 | 2 534,89 |

Das von Rydberg aufgestellte Schema der Schwingungs-
hlen, das die gesetzmässige Bildung zur Anschauung bringt,
mmt nun die folgende Gestalt an.

1) Diese Linie ist auch von W. B. Huff bemerkt, wenn auch nicht
nessen worden. Vgl. Astrophys. Journ. 12. p. 108. 1900.

| Schwingungs-zahlen | Differenz | Schwingungs-zahlen | Differenz | Schwin[gungs-]zahl[en] |
|---|---|---|---|---|
| 27 296,60 | 4 632,39 | 31 928,99 | 1 767,82 | 33 |
| Diff.: 3,05 | | Diff.: 2,96 | | Diff.: |
| 27 299,65 | 4 632,30 | 31 931,95 | 1 767,92 | 33 |
| Diff.: 60,13 | | Diff.: 60,06 | | |
| 27 359,78 | 4 632,23 | 31 992,01 | | |
| Diff.: 35,15 | | | | |
| 27 394,93 | | | | |
| 33 028,81 | 4 631,86 | 37 660,67 | 1 769,64 | 39 |
| Diff.: 20,41 | | Diff.: 20,29 | | Diff.: |
| 33 049,22 | 4 631,74 | 37 680,96 | 1 768,92 | 39 |
| Diff.: 23,50 | | Diff.: 23,31 | | |
| 33 072,72 | 4 631,55 | 37 704,27 | | |
| Diff.: 21,45 | | | | |
| 33 094,17 | | | | |

Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Co
der Schwingungszahlen und die zwischen der zweite
dritten Columne stimmen, soweit die Genauigkeit der
sungen reicht, mit den Differenzen zwischen den entspr
den Schwingungszahlen in den Triplets der zweiten Neb
überein. Das so vervollständigte Schema ist denen de
sammengesetzten Triplets in den Spectren von Cal
Strontium, Zink, Cadmium ganz analog, nur dass hier in
Columne jedes Triplets eine Schwingungszahl mehr steht
ist indessen wohl möglich, dass, wie Rydberg meint,
Columne eines Triplets eigentlich unendlich viele Schwing
zahlen enthält, von denen aber nur eine beschränkte A
intensiv genug sind, um in die Erscheinung zu treten.

Eine auffallende Abweichung zeigen die Quecksilbertriplet
denen der anderen Elemente darin, dass die relativen Intensi
der Linien, die im Schema in einer Horizontalreihe stehen
Reihe zu Reihe sich stark verändern. So ist z. B. die der Sc
gungszahl 27 299,65 entsprechende Linie sehr viel schw
relativ zu 31 931,95 als bei den beiden Linien, die den Z
derselben Columnen in der ersten oder der dritten Horizontal
entsprechen. Dagegen scheinen von Triplet zu Triplet die
sprechenden Linien die gleichen relativen Intensitäten zu h

(Eingegangen 2. Mai 1901.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1901. № 8.

# ANNALEN

DER

# PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

**VIERTE FOLGE.**

BAND 5. HEFT 4.

DER GANZEN REIHE 310. BANDES 4. HEFT.



UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

**M. PLANCK**

HERAUSGEGEBEN VON

## PAUL DRUDE.




LEIPZIG, 1901.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

# Inhalt.




Manuscripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude,** zu senden. Seine Adresse ist **Giessen,** Nahrungsberg 8.

Es wird gebeten, die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Citate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

1901. № 8.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 5.

# 1. *Ueber das Verhalten der Flüssigkeiten in Capillarröhren unter Einfluss eines elektrischen Luftstromes;*

*von Selim Lemström.*

## Einleitung.

Im Sommer 1898 wurden einige Versuche angestellt mit Wasser in Capillarröhren unter Einfluss eines elektrischen Luftstromes (eines elektrischen Stromes, welcher durch eine mehr oder weniger dicke Schicht von Luft hindurchgegangen ist), von einer Influenzmaschine erzeugt, deren einer Pol mit einer Spitze oberhalb der Capillarröhre und deren anderer mit der Erde verbunden war; das Wasser in dem Gefässe unter der Capillarröhre stand auch mit der Erde in leitender Verbindung. Dieser Versuch ergab das Resultat, dass die Flüssigkeit unter Einfluss des elektrischen Luftstromes längs den Wänden der Röhre emporstieg und in dem oberen Ende der Röhre Tröpfchen bildete.

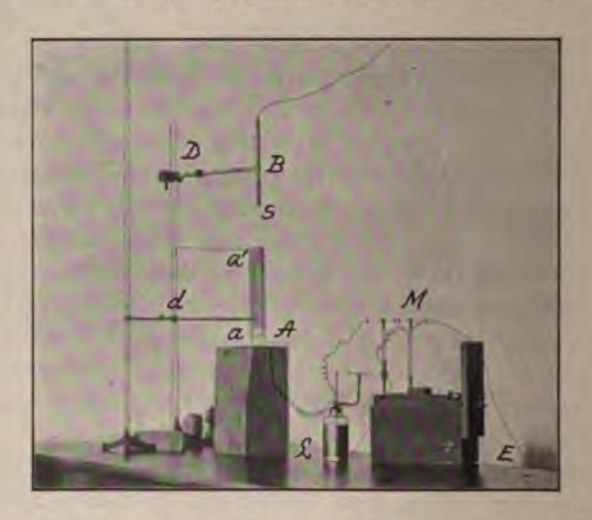
Diese Versuche wurden im Frühjahr 1900 wieder aufgenommen, im vergangenen Herbst und in diesem Jahre fortgesetzt und haben zu dem Resultate, das ich hier vorlegen werde, geführt.[1])

§ 1. Die experimentelle Einrichtung war die folgende (vgl. die Figur): *A* ist ein gläsernes Gefäss (3 cm im Durchmesser und 6 cm hoch) zur Hälfte mit Wasser gefüllt und vermittelst eines Stanniolstreifens in leitender Verbindung mit einer Zinkplatte unter Glas. In diesem Gefäss steht eine Capillar-

1) Die Studenten R. Bengelsdorff und V. J. Laine waren mir hierbei behülflich und Hr. Laine hat während einer längeren Zeit zu der Ausführung der quantitativen Bestimmungen beigetragen.

röhre $a a'$, durch eine isolirende Stütze $d$ aufrecht erhalten. $B$ ist ein Rohr aus Ebonit, durch das ein Kupferdraht geht, der in der Stahlspitze $S$ endet. Das Ebonitrohr $B$ wird durch eine isolirende Stütze festgehalten und ist in eine Hülse geschoben. Der Stanniolstreifen in dem Glase war um die Glaswand herum zum Boden geführt; das Glas war auf eine Zinkplatte, die auf einer Ebonitplatte stand, gestellt. Von der Zinkplatte führte ein Draht zu der inneren Belegung einer Leydener Flasche $L$, die mit einem Funkenmikrometer $M$ verbunden war.

Wir denken uns erst die Capillarröhre entfernt und setzen die Maschine in Gang. Sogleich erfolgt eine Serie von Funken




zwischen den Kugeln des Funkenmikrometers, welche zeigt, dass die Leydener Flasche sich ladet und entladet. Die Elektricität, welche die Flasche ladet, passirt aus der Spitze $S$ durch die zwischenliegende Luftschicht zu der Wasseroberfläche im Glase und von dort zu der inneren Belegung der Leydener Flasche, welche, da die äussere Belegung mit der Erde und mit der anderen Kugel des Funkenmikrometers in leitender Verbindung steht, sich zwischen den Kugeln dieses letzteren entladet.

Nennen wir die Capacität der Leydener Flasche $C$ und das Potential $V$, das sich bei der Entladung an der einen Kugel

ı der anderen gleich 0) befindet, so haben wir die Elektricitäts-
ınge $M$ bei jeder Entladung:

$$M = C V.$$

Die Stärke des durch das Capillarrohr und das Wasser-
.s gehenden Stromes kann in Ampère berechnet werden,
nn $C$ und $V$ und die Anzahl der Entladungen in der Secunde
kannt sind. Wir ziehen aber vor, die relativen Maasse bei-
ɔehalten.

Die Maschine, welche eine (vom Verfasser eingeführte)
ıdification der Wimshurstmaschine, d. h. mit in entgegen-
ıetzter Richtung rotirendem Cylinder (statt Scheiben) war,
rde in möglichst gleicher Stärke gehalten. Wenn die Kurbel
mal gedreht war, machten die Cylinder 87 Rotationen. Die
pillarröhre, welche anfangs eine Länge von 10,3 cm mit
.em Durchmesser von 0,5 mm hatte, wird in ihre Stellung
ıgesetzt und angefeuchtet. Dies geschieht so, dass man
ttels eines mit Schlauch versehenen Gummiballes das Wasser
fsaugt und wieder sinken lässt, wonach die Maschine nach
ıer halben Minute in Wirksamkeit gesetzt wurde. Die Zahl
r Funken nahm zu, welcher Umstand beweist, dass die
:itungsfähigkeit zwischen der Spitze und dem Wasserglase
genommen hatte.

Es zeigte sich nun, dass von dem Meniscus Wasser längs
n Wänden der Röhre hinauf stieg und ein oder mehrere
öpfchen bildete; dieses geschah aber nur, wenn die Spitze
t dem *negativen* Pol der Maschine verbunden war.

Nachdem diese bedeutungsvolle Thatsache constatirt worden,
ternahm man die Untersuchung des Verhaltens der Maschine,
:nn der eine Pol mit der Erde in Verbindung stand.

Durch die Lichterscheinungen auf den Saugkämmen wurde
stimmt, wo hier die Pole gelegen waren. Wenn aus den
.deln des Kammes violette Lichtströme gegen den rotiren-
n Cylinder gehen, ist der entsprechende Pol *negativ*, zeigen
:h aber nur leuchtende Punkte an den Nadeln des Kammes,
ist der Pol ein *positiver*.[1]) Wenn die Spitze mit dem posi-

1) Ein besseres Mittel, die Pole zu unterscheiden, ist folgendes:
› Ladungsflaschen und die Leitungsdrähte werden entfernt und die
geln des Entladers auf 1 cm Abstand gestellt; wenn die Maschine nun

tiven Pol in Verbindung stand, konnte auch öfter ein kleines Tröpfchen beobachtet werden, aber dieses wurde nicht durch aufsteigendes, sondern durch hinabfliessendes Wasser verursacht und diese hinabwärts gehende Strömung hatte ihre Ursache in dem positiven Strome, der jetzt von der Spitze aus durch die Capillarröhre zum Wasser im Glase und davon zur Erde ging.

Wurde diese Verbindung mit der Erde aufgehoben, so konnte weder bei negativer noch bei positiver Spitze irgend eine Veränderung in der Lage des Meniscus und auch kein Steigen oder Sinken des Wassers in der Röhre beobachtet werden.

Wenn die Maschine im Gang ist, ihre Pole auf eine gewisse Weise gelegen und die Leydener Flaschen mit den bezüglichen Polen verbunden sind, so können folgende Fälle eintreten:

1. Die Maschine ist an beiden Polen mit Leydener Flaschen versehen.

a) Wird der eine Pol *mit der Erde* verbunden, so vertauscht die Maschine die Pole jedesmal, wenn sie stehen bleibt oder wenn sie entladen wird, aber behält dieselben Pole, wenn sie nicht entladen wird, d. h. wenn sie beständig im Gang ist.

b) Wird die Maschine in Thätigkeit gesetzt, während die Kugeln des Entladers *a* und *b* sich berühren, so behält sie ihre Pole nach derselben Richtung bei, auch nachdem sie (durch Drehen nach entgegengesetzter Richtung hin) sich entladet.

c) Wenn die Maschine in Thätigkeit gesetzt wird, während die Kugeln getrennt sind, so kann sie bei deren Zusammenführung ihre Pole nach derselben Richtung beibehalten; wird sie aber, während die Kugeln getrennt sind, entladen (einige Male nach entgegengesetzter Richtung hin gedreht), so verändert sie *gewöhnlich* den Pol.

2. Werden die Leydener Flaschen entfernt, so behält die Maschine ihre Pole unverändert bei, ob sie mit der Erde verbunden ist oder nicht.

Diejenigen Versuche, die zuerst mit der Röhre Nr. II (10,3 cm lang, 0,5 mm im Durchmesser) angestellt wurden, hatten zum Zweck zu ergründen, bei welchem Abstande und nach welchen Zeitintervallen Tropfenbildung eintrat.

---

in Thätigkeit gesetzt wird, so entsteht zwischen den Kugeln ein Funkenstrich, welcher auf der negativen Seite violett mit einem leuchtenden Punkte an der Kugel erscheint, auf der positiven Seite aber hell leuchtend.

| Datum | Abstand zwischen Spitze und Meniscus | Zeit | Tröpf. | Datum | Abstand zwischen Spitze und Meniscus | Zeit | Tröpf. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| . X. 1900 | 13,3 cm | — | 1 | 23. X. 1900 | 54,4 cm | — | 0 |
| „ | 32,6 | — | 1 | „ | 48,9 | — | 0 |
| „ | 51,5 | — | 1 | „ | 42,9 | 3m 0s | halbes |
| „ | 61,9 [1]) | — | 1 | „ | 25,4 | 1m 0s | 1 |
| „ | 9,1 | 15s | 1 | „ | 25,4 | 55s | 1 |
| „ | 16,6 | 15 | 1 | „ | 33,6 | — | halbes |
| „ | 27,4 | 35 | 1 | „ | 25,1 | — | 0 |
| „ | 43,2 | 1m 25s | 1 | „ | 25,1 | 2m 30s | halbes |
| „ | 48,9 [2]) | 3m 20s | 1 | „ | 18,4 | — | 0 |

Wie hieraus erhellt, waren die Resultate in der letzten älfte der Serie besonders unregelmässig und es scheint, dass e Röhre jetzt durch irgend einen Stoff verunreinigt war; es zeigte sich auch in der Unbeweglichkeit des Meniscus i dem Heben und Senken der Röhre in dem Wasserglase. rotz wiederholten Spülens mit destillirtem Wasser konnte ese Röhre Nr. II nicht dazu gebracht werden, constante esultate abzugeben. Es konnte nicht erklärt werden, was dieser runreinigende Stoff war. Nachdem eine neue Röhre Nr. I ıstatt der Röhre Nr. II genommen worden war, zeigte sich ropfenbildung bei einem Abstande von 13,25 cm sogleich ıd bei einem Abstande von 24,85 cm nach einigen Secunden.

Nach einigen Versuchen mit positiver Spitze erhielt man it negativer Spitze Tropfenbildung bei einem Abstande von

| | | | |
|---|---|---|---|
| 24,85 cm | nach | 2m | 27s |
| 24,85 „ | „ | 1 | 27 |
| 24,85 „ | „ | 3 | — |

Weil diejenigen Röhren, die bis jetzt angewandt worden nd, nicht mehr constante Resultate ergeben wollten, machte an Röhren von derselben Länge mit einer Einschnürung am nde. Die ganze Länge einer solchen Röhre betrug 11 cm.

1) Tröpfchen bildeten sich in einem Abstande von 2,3 cm vom eniscus.

2) Tröpfchen bildeten sich in einem Abstande von 1,9 cm vom eniscus.

Mit diesen Röhren wurden Versuche angestellt, um die nachstehenden Fragen zu beantworten:

Wie viele Secunden vergehen, bis sich ein Tröpfchen bilden kann?

Nach wie vielen Secunden hat es eine Länge von 3,0 mm erlangt?

Folgende Serien[1]) mögen als Beispiele angeführt werden:

| Datum | Abstand der Spitze vom Meniscus | Tröpfchen wurde gebildet nach | Tröpfchen war 3 mm lang nach | Datum | Abstand der Spitze vom Meniscus | Tröpfchen wurde gebildet nach | Tröpfchen war 3 mm lang nach | Funken-zahl in |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 31. X. 1900 | 11,3 cm | $24^s$ | $58^s$ | 31. X. 1900 | 20,4 cm | $16^s$ | $42^s$ | |
| „ | 11,3 | 12 | 58 | „ | 20,4 | 17 | 47 | |
| „ | 11,3 | 12 | 24 | „ | 20,4 | 20 | 48 | |
| „ | 11,3 | 13 | — | „ | — | — | — | |
| „ | 11,3 | 14 | 26 | „ | — | — | — | |
| | | | 2 mm lang nach | | | | 2 mm lang nach | |
| 9. XI. 1900 | 11,9 | 7 | — | 9. XI. 1900 | 11,9 | 7 | $22^s$ | |
| „ | 11,9 | 4,5 | $13^s$ | „ | 11,9 | 8 | 13 | 57 |
| „ | 11,9 | 8 | 20 | „ | 11,9 | 5 | 30 | |
| „ | 16,9 | $30^s$ | $1^m\,35^s$ | „ | 16,9 | $28^s$ | 42 | |
| „ | 16,9 | 11 | $26^s$ | „ | 16,9 | 20 | 38 | |
| „ | 16,9 | 8 | 25 | „ | 16,9 | 12 | 25 | |
| „ | 16,9 | 12 | 44 | „ | 11,9 | 8 | 9 | 38 |
| „ | 11,9 | 6 | 8 | „ | 11,9 | 6 | 9 | |
| | | | | | | | 5 mm lang n. | |
| „ | 11,9 | 8 | 17 | „ | 11,9 | 5 | $11^s$ | |
| „ | 15,9 cm | $8^s$ | — | „ | 15,9 cm | $9^s$ | — | |
| „ | 15,9 | 5 | — | „ | 15,9 | 35 | — | 42 |
| „ | 15,9 | 5,5 | — | „ | 15,9 | 6 | — | |
| „ | 23,9 | 8 | — | „ | 23,9 | 8 | — | 25, |
| „ | 23,9 | 8 | — | — | — | — | — | |
| 10. XI. 1900 | 23,3 cm | $63^s$ | — | 10. XI. 1900 | 23,3 cm | $11^s$ | — | |
| „ | 23,3 | $1^m\,32^s$ | — | „ | 23,3 | 12 | — | |

1) Die letzte Serie (beim Abstand 15,9 cm) wurde mit einer neuen Röhre von einer Länge von 25,5 cm und 0,45 mm im Durchmesser gemessen.

Nachdem die Röhre mit concentrirter Schwefelsäure und darauf mit Wasser gespült worden war, wurden noch drei Serien Beobachtungen gemacht. In der ersten Serie bei einem Abstande von 23,33 cm vom Meniscus wechselte die Zeit für Bildung des Tröpfchens von $2^s$ bis $20^s$; in der zweiten, welche bei einem Abstande von 26,38 cm vom Meniscus gemessen wurde, war die Zeit bei vier Beobachtungen constant $4^s$, ging aber bei einer Beobachtung bis $8^s$. In der dritten Serie, Abstand 32,28 cm, wechselte die Zeit von $6^s$ bis zu $16^s$.

Die Anzahl der Funken während der zweiten Serie war 17,25 und während der dritten Serie 12,2.

Obgleich die oben erwähnte Weise, das Phänomen zu studiren, nicht zum Ziele führte, nämlich constante Resultate zu erhalten, waren die Beobachtungen doch sehr lehrreich. Es geht unter anderem hervor, dass in den Fällen, wo die Spitze sich nahe dem Meniscus befindet, die Tropfenbildung nach wenigen Secunden geschieht, was wiederum bestimmt darauf hindeutet, dass ein Transport des Wassers anfängt, unmittelbar nachdem der Strom in Gang gesetzt worden ist. Während der Strom im Gange war, konnte man auch ein Hinabfliessen des Wassers zum Meniscus wahrnehmen. Wenn eine genügende Menge Wasser hinauf transportirt war, fing das Herabfliessen an, welches mit Unterbrechung stattzufinden schien und, insofern ich es sehen konnte, schneller als es durch den Einfluss der Schwerkraft und der Adhäsion der Röhre sein müsste.

Hierbei gingen zwei Wasserströmungen in entgegengesetzter Richtung, die eine dicht an der Wand der Röhre hin aufwärts, die andere auch an der Wand hin, aber weiter nach innen und abwärts.

Infolge dieser Umstände beschloss man, bei den Versuchen folgende Ordnung einzuführen:

Nachdem die Röhre in ihr Gestell (vgl. Figur) eingesteckt und in obenerwähnter Weise angefeuchtet worden war, wartete man eine halbe Minute, wonach der Strom während einer Minute wirksam war. Danach wurde die Röhre unter das Mikroskop gestellt, wobei sowohl die Anzahl wie die Länge der Tropfen mit einer Genauigkeit von 0,1 mm abgelesen werden konnte. Durch das Auswiegen der Röhre, erst leer

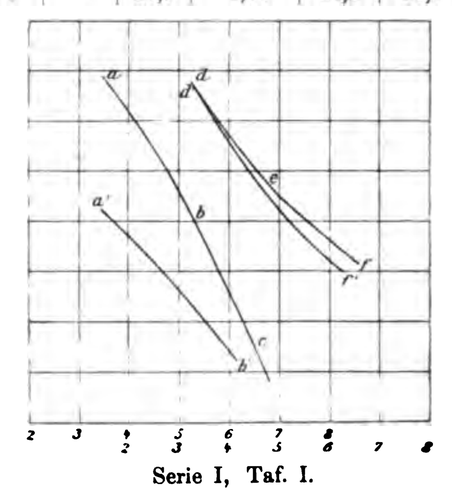
und dann mit einer Wassersäule von einer gewissen Länge, war der Durchmesser der Röhre bestimmt worden, sowie auch das Gewicht eines 1 mm langen Wassertropfens von cylindrischer Form mit ebener Basis. Da die Tropfen in der Röhre von Menisken begrenzt sind, musste eine Correction hierfür angebracht werden. Die Länge des Tropfens zwischen dem Boden des Meniscus wurde ausgemessen und dann die Correction berechnet unter der Annahme einer sphärischen Form des Meniscus. Correction für beide Enden

$$k = \tfrac{2}{3}\pi r^3.$$

Auf diese Weise wurde das Gewicht des heraufbeförderten Wassers in Milligramm berechnet. Die Länge der Röhre betrug 10,3 cm, der Durchmesser 0,50 mm.

**Beobachtungstabelle. Serie I, Taf. I.**

| Tag | Anzahl der Beobachtung. | Dauer des elektrischen Stromes | Anzahl der Funken in 1 Minute | Heraufbeförderte Wassermenge | Abstand vom Meniscus | Abstand vom oberen Ende der Röhre | Abstand von der Wasserfläche | Capillare Höhe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | mg | cm | cm | cm | cm |
| 20. XI. 1900 | 3 | — | 52,5 | 5,32 | 14,0 | 10,0 | 19,4 | 5,4 |
| " | 4 [3] | — | 32,9 | 2,98 [2,47] | 21,8 | 17,1 | 27,2 | 5,4 |
| 22. XI. 1900 | 4 | — | 27,0 | 1,21 | 25,6 | 21,7 | 31,1 | 5,4 |
| 9. I. 1901 | 4 | — | 53,0 | 3,38 | 14,1 | 10,0 | 19,5 | 5,4 |
| " | 7 | — | 26,0 | 1,03 | 24,1 | 20,0 | 29,5 | 5,4 |




Serie I, Taf. I.

Werden nun die drei ersten Resultate dargestellt in einer Curve, wo die Abscisse dem Abstand der Spitze vom Meniscus proportional ist und die Ordinate der Menge des in Milligramm heraufbeförderten Wassers, so erhält man die Curve, welche auf der Taf. I mit $abc$ bezeichnet ist, und für die Intensität des Stromes (Anzahl Funken in einer Minute) die Curve $def$; der Nullpunkt der Abscissen ist bei der Curve $def$ um 2 Einheiten nach vorwärts verschoben. Für die beiden letzteren Beobachtungsserien erhält man die Curven $a'b'$ und $d'f'$. Die heraufbeförderte Menge scheint beinahe proportional der Intensität zu sein. Sie nimmt mit zunehmendem Abstand schnell ab. Sie ist wahrscheinlich invers proportional dem Quadrat des Abstandes. Wird die Beobachtungsserie nach der Formel

$$\text{(I)} \qquad M = k\frac{s}{r^2}$$

berechnet, wo $M$ die heraufbeförderte Wassermenge, $s$ die Anzahl der Funken pro Minute und $r$ den Abstand in Centimetern bedeutet, und die Methode des kleinsten Quadrates angewandt wird, so erhält man für $k$ den Wert 31,21.

Wenn aus der zweiten Beobachtungsserie eine Beobachtung (die von der kleinsten mit 2,51 Einheiten abweicht) ausgeschlossen wird, so wird die Durchschnittszahl für diese Serie

$$2{,}47$$

und man erhält dann für $k$ den Wert

$$k = 42{,}38,$$

der die beobachtete Menge mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,08 wiedergiebt.

Nachdem wir durch fortgesetzte Versuche uns davon überzeugt hatten, dass die kurzen Röhren, obwohl sie mit concentrirter Schwefelsäure und danach mit Wasser gewaschen wurden, nicht genügende Resultate ergaben, wurden diese gegen eine längere Röhre von

$$25{,}5 \text{ cm } (L_1),$$

mit demselben Durchmesser 0,5 mm, wie vorher, vertauscht.

Mit dieser Röhre wurde zuerst eine Serie von Versuchen angestellt, wobei der Strom während einer Minute wirkte und der Abstand in Centimetern der folgende war:

| Abstand der Spitze vom Meniscus | vom oberen Ende der Röhre | von der Wasserfläche | Capillare Höhe |
|---|---|---|---|
| 28,3 | 6,8 | 33,7 | 5,4 |

Die Resultate waren:

1. 2,12 mg, 2. 1,51 mg, 3. 1,28 mg, 4. 0,56 mg.

Danach schien jede Wirkung aufzuhören, aber bei genauer Untersuchung hatten sich hier und da in der Röhre halbe Tropfen gebildet, deren Länge auf 1,5 mm geschätzt wurde. Zugleich zeigte es sich, dass die Tropfen, nachdem der Strom zu wirken aufgehört hatte, grösser wurden und dass sich neue Tropfen bildeten. Infolge dessen wurde die Messung des heraufbeförderten Wassers erst unternommen, nachdem der Strom schon 3,5 Minuten zu wirken aufgehört hatte.

§ 2. Da die heraufbeförderte Wassermenge von der Zeit, während welcher der elektrische Luftstrom wirkt, abhängig ist, wurde dies genauer untersucht.

Beobachtungstabelle. Serie II.

| Tag | Anzahl der Beobachtung. | Dauer des elektrischen Stromes | Anzahl der Funken in 1 Minute | Heraufbeförderte Wassermenge | Abstand vom Meniscus | Abstand vom oberen Ende der Röhre | Abstand von der Wasserfläche | Capillare Höhe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | mg | cm | cm | cm | cm |
| 12. I. 1901 | 1 | 0,5 | 31 | 0,36 | | | | |
| „ | 2 | 1,0 | 31 | 0,80 | 28,3 | 6,8 | 33,7 | 5,4 |
| „ | 3 | 2,0 | 31 | 1,29 | | | | |

Hiernach wurde die Röhre $L_1$ gegen eine andere, $L_2$, von denselben Dimensionen vertauscht und anstatt des destillirten Wassers wurde Wasserleitungswasser eingeführt.

Serie III.

| Tag | Anzahl der Beobachtung. | Dauer des elektrischen Stromes | Anzahl der Funken in 1 Minute | Heraufbeförderte Wassermenge | Abstand vom Meniscus | Abstand vom oberen Ende der Röhre | Abstand von der Wasserfläche | Capillare Höhe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 14. I. 1901 | 4 | 0,5 | 69 | 0,31 | | | | |
| „ | 3 | 1,0 | 74 | 0,68 | 28,3 | 6,8 | 33,7 | 5,4 |
| „ | 2 | 2,0 | 71 | 1,32 | | | | |

Aus diesen beiden Serien erhellt deutlich, dass die heraufbeförderte Wassermenge bis auf zwei Minuten proportional zur

Zeit ist. Zwischen diesen Serien zeigt sich doch ein grosser Unterschied darin, dass die Zahl der Funken in der letzteren mehr als doppelt grösser ist als in der ersteren, welches zeigt, dass die Leitungsfähigkeit bei Anwendung von Wasserleitungswasser sich mehr als verdoppelt hatte. Da jedoch die heraufgeförderte Wassermenge beinahe dieselbe bleibt, so geht daraus hervor, dass diese Menge von dem Leitungswiderstande in der Strombahn abhängig ist.

In die Formel (I) muss darum eine Function des $R$ oder Leitungswiderstandes in der Bahn eingeführt werden, insofern nicht der Abstand $r$, von welchem der Leitungswiderstand auch abhängt, ganz und gar durch $R$ ersetzt werden kann, welches dann den Leitungswiderstand in der ganzen Strombahn bedeuten würde. Wir halten es dieses Mal für genügend, dieses Verhältnis hier nur anzuzeigen und werden die Sache in einer folgenden Abhandlung näher erörtern.

§ 3. Es wurde bei den Versuchen stets beobachtet, dass Wasser zum Meniscus niederfloss, wodurch die heraufbeförderte Wassermenge vermindert wurde; man machte darum eine neue Röhre $L_3$, von denselben Dimensionen wie die vorigen, aber mit einer Einschnürung (gleich oberhalb des Ortes, wo der Meniscus stand) ungefähr 7,1 cm vom unteren Ende der Röhre. Die Absicht hierbei war, dass das hinabfliessende Wasser festgehalten würde von dem Tropfen, der, wie man vermutete, sich in der Einschnürung leichter als anderswo in der Röhre bilden würde.

Mit dieser Röhre wurden folgende Versuche angestellt:

Beobachtungstabelle. Serie IV.

| Tag | Anzahl der Beobachtung. | Dauer des elektrischen Stromes | Anzahl der Funken in 1 Minute | Heraufbeförderte Wassermenge | Abstand vom Meniscus | Abstand vom oberen Ende der Röhre | Abstand von der Wasserfläche | Capillare Höhe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | mg | cm | cm | cm | cm |
| 15. I. 1901 | 3 | 0,5 | 49 | 2,08 | | | | |
| " | 3 | 1,0 | 49 | 2,95 | 28,3 | 6,8 | 33,7 | 5,4 |
| " | 3 | 2,0 | 50 | 3,97 | | | | |

Aus dieser Serie geht hervor, dass die Verschnürung einen wesentlichen Einfluss ausgeübt hat und dass die herauf-

beförderte Wassermenge in der ersten halben Minute schneller zunimmt als hernach. Die Formel, welche die Abhängigkeit der Wassermenge von der Zeit ausdrückt, muss darum eine Form bekommen, die dieses Verhältnis ausdrückt. Es muss eine fortgesetzte Untersuchung ergeben, wie der Factor, der diese Abhängigkeit zeigt, beschaffen sein soll.

Um die Einwirkung, welche die Capillarröhre ausübte, festzustellen, wurde dreimal nacheinander die Anzahl der Funken benutzt, die man bei dem Entfernen der Capillarröhre erhielt:

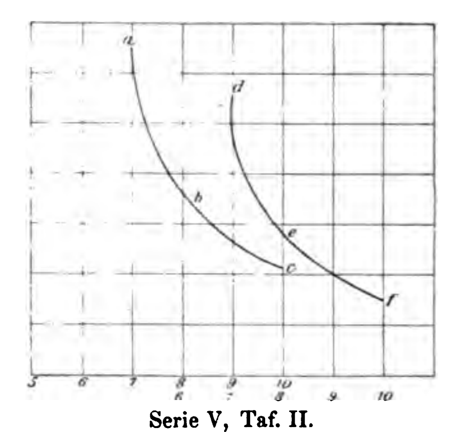
33, 33, 32 = 32,7 als Mittel in der Minute.

Hieraus ergiebt sich, dass der Widerstand durch das Einführen der Capillarröhre, oder deutlicher durch die Wassersäule in derselben, bedeutend vermindert wird.

Versuche wurden bei verschiedenem Abstand mit der Röhre $L_3$ angestellt.

Beobachtungstabelle. Serie V, Taf. II.

| Tag | Anzahl der Beobachtung. | Dauer des elektrischen Stromes | Anzahl der Funken in 1 Minute | Heraufbeförderte Wassermenge | Abstand vom Meniscus | Abstand vom oberen Ende der Röhre | Abstand von der Wasserfläche | Capillare Höhe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | mg | cm | cm | cm | cm |
| 16. I. 1901 | 3 | — | 44,7 | 4,99 | 28,3 | 6,8 | 33,7 | 5,4 |
| „ | 3 | — | 20,3 | 2,64 | 33,3 | 11,8 | 38,7 | 5,4 |
| „ | 3 | — | 13,5 | 1,84 | 38,3 | 16,8 | 43,7 | 5,4 |




Serie V, Taf. II.

In der zweiten Serie war die Anzahl von Funken in der Minute bei entfernter Röhre 17,1 gegen 20,3, als die Röhre eingesteckt war.

Die Resultate hiervon sind auf Taf. II angegeben, wo in der Curve *abc* die Ordinate die aufgezogene Wassermenge und in der Curve *def* die Zahl der Funken in einer Minute bezeichnet.

Nach der Methode des kleinsten Quadrates wird die Formel

$$M = k \frac{s}{r^3} + a \tag{II}$$

berechnet, in welcher die Buchstaben dieselbe Bedeutung haben wie in der Formel (I), ausser $a$, das hier eine neue Constante ist.

Wird der Abstand $r$ von der Wasserfläche im Glase genommen, so erhält man

$$k = 91{,}76 \quad \text{und} \quad a = 1{,}32;$$

wird aber der Abstand von dem Meniscus genommen, so erhält man

$$k = 67{,}10 \quad \text{und} \quad a = 1{,}30.$$

Die ersteren Werte scheinen die beobachtete Menge etwas besser wiederzugeben.

§ 4. Die Entladungsfunken, die bis jetzt zwischen Messingkugeln mit einem Radius von 0,52 cm und einer Funkenlänge von 0,12 cm gegangen sind, wurden jetzt in ein Funkenmikrometer eingeleitet, das zweckmässiger construirt ist als das vorige. Die Mittelradien der Kugeln waren hier 0,66 cm und der Abstand zwischen ihnen oder die Funkenlänge wurde auf der Mikrometerschraube abgelesen und im Anfang bei

$$0^R, \ 79{,}5$$

gehalten.

Da $1^R$ den Wert 1,0096 mm hatte, kann der Abstand in abgerundeter Zahl

$$0{,}08 \text{ cm}$$

genommen werden. Im ersten Fall wird das Potential in elektrostatischen Einheiten 18,4, im zweiten 13,44.

Die Capacität der Leydener Flasche ist

$$k = \frac{D}{4\pi} \frac{S}{e} = \frac{D}{4\pi} \left( \frac{S_1}{e_1} + \frac{S_2}{e_2} \right);$$

$D$ ist die dielektrische Constante gleich 5,5; $S_1 = 371{,}54 \text{ cm}^2$, $S_2 = 47{,}33 \text{ cm}^2$; $e_1 = 0{,}128$ cm, $e_2 = 0{,}538$ cm.

Hieraus folgt

$$k = 1306{,}4 \text{ elektrostatische Einheiten.}$$

Im ersteren Falle erhält man

$$M = 0{,}80128 \,.\, 10^{-5} \text{ Coul.}$$

und im letzteren Falle

$$M = 0{,}58528 \,.\, 10^{-5} \text{ Coul.}$$

Für $N$ Funken in einer Minute erhalten wir

$$\frac{N M}{60} = \text{Amp.}$$

Mit einer neuen Röhre, 28,6 cm lang, die Einschnürung 10,3 cm von dem unteren Ende und mit einem Durchmesser von 0,45 mm, ergaben sich die folgenden Resultate.

Beobachtungstabelle. Serie VI.

| Tag | Anzahl der Beobachtung. | Dauer des elektrischen Stromes | Anzahl der Funken in 1 Minute | Heraufbeförderte Wassermenge | Abstand vom Meniscus | Abstand vom oberen Ende der Röhre | Abstand von der Wasserfläche | Capillare Höhe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | mg | cm | cm | cm | cm |
| 23. I. 1901 | 3 | 1,0 | 40,8 | 3,55 | | | | |
| 29. I. 1901 | 4 | 1,0 | 44,1 | 2,47 | 29,2 | 9,0 | 35,5 | 6,3 |
| „ | 3 | 2,0 | 39,0 | 4,05 | | | | |
| „ | 3 | 3,0 | 37,0 | 4,00 | | | | |

Werden hier nur diejenigen Beobachtungen in Betracht gezogen, die an demselben Tage, 29. I. 1901, gemacht sind, so geht aus dem Obenerwähnten hervor, dass die heraufbeförderte Wassermenge zwischen 0 und 2 Minuten beinahe im Verhältnis zu der Zeit steht, dass sie sich aber während der dritten Minute nicht weiter vergrössert. Da dieses in naher Uebereinstimmung mit vorhergehenden Versuchen steht, so wurde die Zeit, während welcher der Strom wirkte, hiernach immer zu zwei Minuten genommen (29. I. 1901). Ferner trafen wir die Veränderung, dass die Zeit zwischen der Anfeuchtung der Röhre und der Wirkung des Stromes von 0,5 bis auf 1,0 Minute erhöht wurde; dies geschah, um uns davon zu überzeugen, dass nach dem Anfeuchten kein Tropfen durch herabfliessendes Wasser gebildet wurde.

**Weil es sich erwies, dass diese Röhre $L_4$ relativ gleich-
ìssige Resultate ergab, wurden mit dieser an verschiedenen
ıgen eine grössere Anzahl Versuche in verschiedenen Ent-
:nungen ausgeführt. Wenn diese Versuche je nach zu-
hmender Entfernung in zwei Serien geordnet werden, so
ȝeben sich folgende Data.**

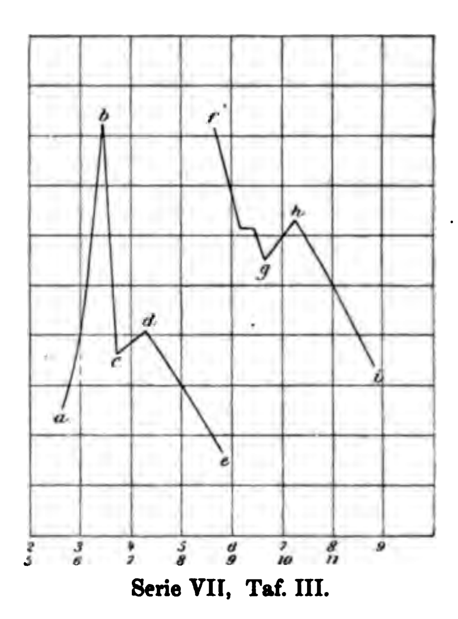
Beobachtungstabelle. Serie VII.

| Tag | Anzahl der Beobachtung. | Dauer des elektrischen Stromes | Anzahl der Funken in 1 Minute | Heraufbeförderte Wassermenge | Abstand vom Meniscus | Abstand vom oberen Ende der Röhre | Abstand von der Wasserfläche | Capillare Höhe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | mg | cm | cm | cm | cm |
| II. 1901 | 2 | 2 | 64,5 | 1,93 | 22,8 | 2,2 | 29,1 | 6,3 |
| „ | 2 | 2 | 55,3 | 2,41 | 23,8 | 3,2 | 30,1 | 6,3 |
| I.—1. II. 1901 | 3 | 2 | 49,5 | 4,68 | 24,8 | 4,2 | 31,1 | 6,3 |
| II. 1901 | 4 | 2 | 49,2 | 6,56 | 25,8 | 5,2 | 32,1 | 6,3 |
| . I. 1901 | 4 | 2 | 44,1 | 2,97 | 26,8 | 6,2 | 33,1 | 6,3 |
| „ | 3 | 2 | 50,4 | 3,40 | 29,2 | 8,5 | 35,5 | 6,3 |
| „ | 3 | 2 | 31,0 | 1,71 | 34,3 | 3,6 | 40,6 | 6,3 |
| **Serie VIII.** | | | | | | | | |
| I.—6. II. 1901 | 4 | 2 | 54,1 | 2,30 | 24,7 | 5,2 | 31,0 | 6,3 |
| II. 1901 | 2 | 2 | 50,8 | 2,43 | 25,2 | 5,7 | 31,5 | 6,3 |
| „ | 3 | 2 | 49,0 | 1,98 | 25,8 | 5,8 | 32,1 | 6,3 |
| II. 1901 | 2 | 2 | 39,0 | 1,46 | 26,1 | 6,4 | 32,5 | 5,8 |
| II. 1901 | 1 | 2 | 39,0 | 1,49 | 26,3 | 6,7 | 32,5 | 6,8 |
| II. 1901 | 2 | 2 | 24,8 | 0,61 | 31,7 | 12,1 | 37,5 | 5,8 |
| „ | 2 | 2 | 15,3 | 0,44 | 36,7 | 17,1 | 42,5 | 5,8 |

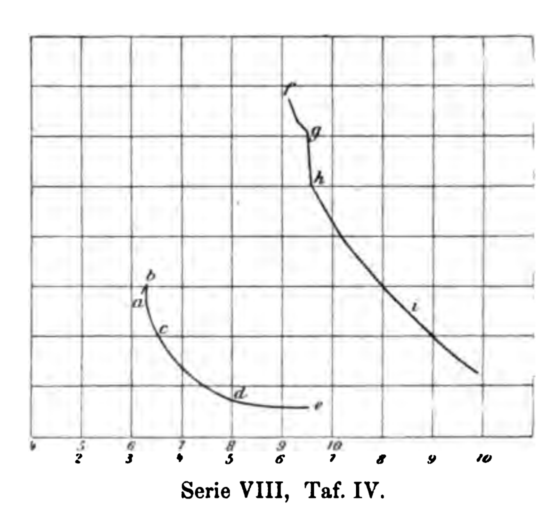
Diese beiden Serien sind in Taf. III und Taf. IV in Curven
rgestellt. Die Curve *abcde* vertritt auf beiden Tafeln die
ıaufbeförderte Wassermenge und die Curve *fghi* die Inten-
ät durch die Funkenzahl in der Minute.

Aus der Taf. III scheint hervorzugehen, dass ein **Maximum**
nn eintritt, wenn die Spitze sich in einer Entfernung von
,8 cm von dem Meniscus befindet, von einem **Minimum** ge-
gt bei einem Abstand von 26,8, worauf ein zweites, aber

weit kleineres Maximum bei 29,2 folgt. Die Intensität Stromes, durch die Anzahl der Funken in der Minute




Serie VII, Taf. III.




Serie VIII, Taf. IV.

messen, zeigt ein unregelmässiges Verhältnis bei dem Absta von 25,8 cm, erreicht das Minimum gleichzeitig mit der Was

enge oder bei dem Abstande von 26,8 cm, um bei dem Abtande von 29,2 cm wieder das Maximum zu erreichen. Einen einahe ähnlichen, obwohl nicht so deutlichen Verlauf zeigen ie Curven auf der Taf. IV. Da bei diesen Serien der Abstand ariirt wurde, in der Absicht, diese Variationen ins Klare zu ringen, über deren Existenz wir während des Ganges der Veruche Andeutungen erhalten hatten, müssen sie als wirklich nd nicht als zufällig angesehen werden. Sie können entweder on einer wellenförmigen Fortpflanzung der Elektricität von er Spitze zu der Capillarröhre herrühren oder auch, was wahrcheinlicher ist, von der Weise, in welcher der Strom, je nach en verschiedenen Entfernungen, in denen sich die Spitze bendet, in die Röhre hineingeht, verursacht sein.

Bei einem Abstand, welcher 29,2 cm übersteigt, verlaufen ie beiden Curven in der nämlichen Weise, wie früher bei der öhre $L_3$.

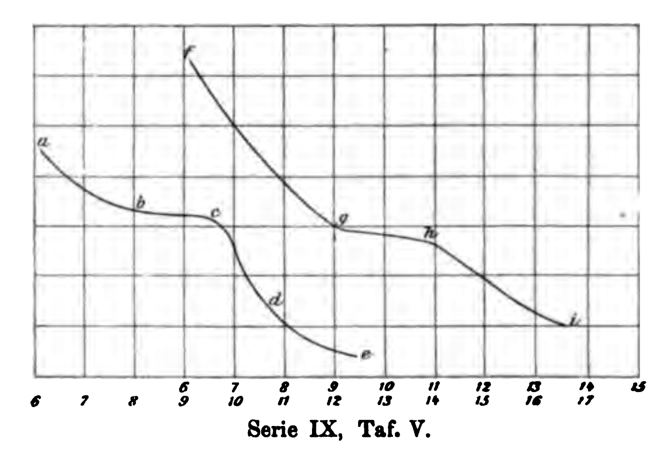
§ 5. Nachdem alle umgebenden Gegenstände, die möglichereise auf den Gang der Elektricität durch die Luftschicht von er Spitze aus zu der Wasserfläche im Glase einwirken könnten, tfernt worden waren, wurde mit der Röhre $L_8$ (Länge 28,6 cm, urchmesser 0,45 mm und eine Einschnürung 10,2 cm von dem teren Ende) folgende Versuchsserie ausgeführt.

Beobachtungstabelle. Serie IX, Taf. V.

| Tag | Anzahl der Beobachtung. | Dauer des elektrischen Stromes | Anzahl der Funken in 1 Minute | Heraufbeförderte Wassermenge | Abstand vom Meniscus | Abstand vom oberen Ende der Röhre | Abstand von der Wasserfläche | Capillare Höhe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | mg | cm | cm | cm | |
| 3. II. 1901 | 3 | 2 | 50,0 | 3,59 | 24,6 | 4,9 | 30,7 | |
| " | 2 | 2 | 35,3 | 2,81 | 29,6 | 9,9 | 35,7 | |
| " | 2 | 2 | 25,5 | 2,49 | 34,6 | 14,9 | 40,7 | |
| 5. II. 1901 | 2 | 2 | 22,0 | 2,62 | 39,6 | 19,9 | 45,7 | 6,1 |
| " | 2 | 2 | 22,0 | 2,44 | 42,6 | 22,9 | 48,7 | |
| " | 2 | 2 | 12,0 | 0,52 | 49,6 | 29,9 | 55,7 | |
| " | 2 | 2 | 8,5 | 0,31 | 54,1 | 34,4 | 60,2 | |

In dieser Serie, an verschiedenen Tagen gemessen, ist die ebereinstimmung kleiner als vorher. Die Curven für die herauf-

beförderte Wassermenge *abcde* und für die Intensität *fghi* (Taf. V) begleiten einander nicht länger. Die erstere zeigt ein Minimum bei einem Abstande von etwa 34,6 und ein Maximum bei etwa 39,6 cm Abstand, die letztere wiederum ein Minimum bei 39,6 und ein Maximum bei 41,0 cm. In allgemeinen Zügen




Serie IX, Taf. V.

zeigen die beiden Curven die Proportionalität der Wassermenge und der Intensität des Stromes ebenso wie vorher.

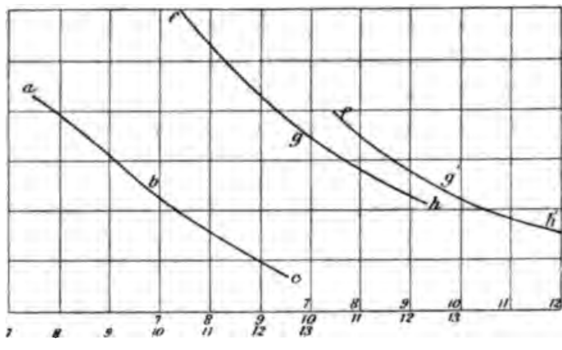
Die folgende Serie wurde mit der Röhre $L_7$ gemessen (Länge 29,4 cm, Durchmesser 0,45 mm, mit einer Einschnürung 11,1 cm vom Ende), indem der Strom während zwei Minuten wirkte.

Beobachtungstabelle. Serie X, Taf. VI.

| Tag | Anzahl der Beobachtung. | Dauer des elektrischen Stromes | Anzahl der Funken in 1 Minute | Heraufbeförderte Wassermenge | Abstand vom Meniscus | Abstand vom oberen Ende der Röhre | Abstand von der Wasserfläche | Capillare Höhe | Die Röhre war entfernt, Funken in 1 Minute |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | mg | cm | cm | cm | cm | |
| 23. II. 1901 | 2 | 2 | 48,0 | 3,43 | 29,6 | 9,6 | 35,8 | — | 32,0 |
| " | 3 | 2 | 28,3 | 1,87 | 39,6 | 19,6 | 45,8 | — | 19,5 |
| " | 2 | 2 | 17,0 | 0,60 | 49,6 | 29,6 | 55,8 | — | 12,5 |

Diese Serie zeigt auf Taf. VI den beinahe parallelen Gang der beiden Erscheinungen, von der Entfernung 29,6 cm ausgehend.

Die Curve $f' g' h'$ auf derselben Platte zeigt den Verlauf der Intensität, wenn die Röhre entfernt ist. Sie zeigt eine constante Herabsetzung der Intensität, auf dem vermehrten Widerstande beruhend.




Serie X, Taf. VI.

Um einigermaassen den Einfluss zu erforschen, den die Länge und der Durchmesser der Röhre auf den Gang des Versuches ausübten, wurde die Röhre $L_9$ benutzt (Länge 47,4 cm, Durchmesser 0,62 mm und eine Einschnürung in einem Abstande von 11,2 cm von unten).

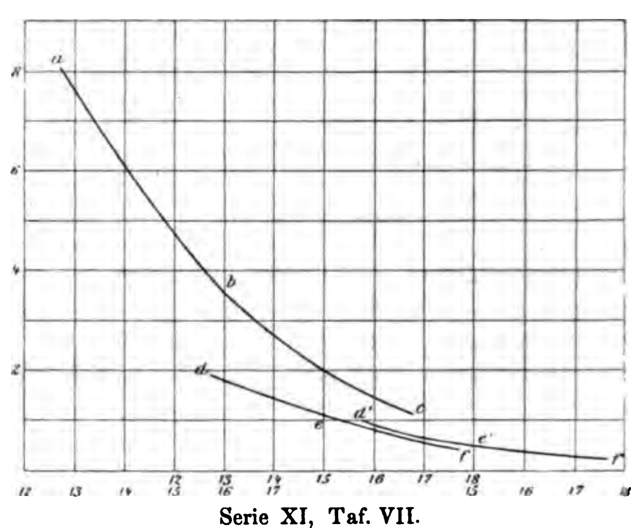
Beobachtungstabelle. Serie XI.

| Tag | Anzahl der Beobachtung | Dauer des elektrischen Stromes | Anzahl der Funken in 1 Minute | Heraufbeförderte Wassermenge | Abstand vom Meniscus | Abstand vom oberen Ende der Röhre | Abstand von der Wasserfläche | Capillare Höhe | Die Röhre war entfernt, Funken in 1 Minute |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | mg | cm | cm | cm | | |
| 15. II. 1901 | 2 | 2 | 35,3 | 1,57 | 55,4 | 14,3 | 60,2 | 4,8 | — |
| 25. II. 1901 | 2 | 2 | 15,4 | 6,44 | 50,8 | 11,0 | 55,6 | | 8,9 |
| " | 2 | 2 | 8,8 | 3,55 | 60,8 | 21,0 | 65,6 | | 4,5 |
| " | 2 | 2 | 4,1 | 1,85 | 70,8 | 31,0 | 75,6 | | 2,7 |

Die erste Beobachtung (15. II. 1901) deutet wieder auf das Vorhandensein eines Maximums hin, sie wurde aber nur nebenhergehend gemacht und, da eine längere Zeit zwischen dieser und der nachfolgenden verfloss, halten wir es für

angemessen, sie von den Curven auf Taf. VII, die den Verlauf der beiden Phänomene darstellen, auszulassen.

Was aber sofort auffällt, ist die grosse Wassermenge, die diesmal einen Verlauf zeigt, der nicht mit der Intensität parallel ist. Die Curve *abc* steigt viel höher als *def* und zeigt somit, dass diejenige Wassermenge, die von dem Strome heraufbefördert wird, mit der Länge der Röhre sich vergrössert. Auch hier zeigen die Curven für die Intensität, wenn die Röhre auf ihrem Platze stand, *def*, und wenn sie entfernt war, *d'e'f'*, einen



Serie XI, Taf. VII.

constanten Unterschied, der offenbar von dem vermehrten Widerstande abhängt.

Nach einem einleitenden Versuche mit einer Lösung von Chlorkalium (1 Proc.), wobei zuerst die Röhre $L_7$ angewandt wurde (0,45 mm im Durchmesser) und danach die lange Röhre $L_9$ (0,62 mm im Durchmesser), ergab sich:

| | | KCl-Lösung | Funken in 1 Min. | Abst. vom Meniscus |
|---|---|---|---|---|
| 1. im ersteren Fall am | 26. II. 1901 | 0,16 mg | 128 | 40,0 cm |
| 2. im letzteren Fall am | " | 0,22 " | 140 | 40,0 " |

Bei verdoppelter Schlagweite (von 0,08 mm zu 0,16 mm) ergaben sich 82 Funken in einer Minute und dieselbe Anzahl Milligramm wie vorher.

Hieraus geht hervor, dass, obwohl der Leitungswiderstand hohem Grade abgenommen hatte, die heraufbeförderte Menge r Lösung doch verhältnismässig klein war. Der Tropfen gte sich in der Einschnürung.

Diese Versuche wurden am 27. II. 1901 mit einer normalen isung von 2(KH)O (1 g pro Liter) fortgesetzt. Als die Spitze erst positiv gemacht wurde, zeigte sich in der Einschnürung ı Tröpfchen der Lösung, wurde aber danach die Spitze gativ gemacht, so erhielten wir die nachstehenden Resultate t den Röhren:

$L_7$ 0,45 mm Durchmesser, 29,4 cm Länge
$L_6$ 0,62 „ „ 47,4 „ „
$L_9$ 2,35 „ „ 47,4 „ „

Beobachtungstabelle. Serie XII.

| | Anzahl der Beobachtung | Dauer des elektrischen Stromes | Anzahl der Funken in 1 Minute | Heraufbeförderte Wassermenge | Abstand vom Meniscus | Abstand vom oberen Ende der Röhre | Abstand von der Wasserfläche | Capillare Höhe | Die Röhre war entfernt, Funken in 1 Minute | Durchmesser der Röhre | Länge der Röhre |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | mg | cm | cm | cm | cm | | mm | cm |
| 01 | 1 | 2 | 25,2[1] | 1,02 | 29,97 | 8,2 | 36,04 | 6,1 | 8,7 | 0,45 | 29,4 |
| | 2 | 2 | 17,2 | 0,69 | 39,97 | 18,2 | 46,04 | 6,1 | 4,8 | | |
| | 3 | 2 | 11,8 | 0,45 | 49,97 | 28,2 | 69,04 | 6,1 | 2,3 | | |
| | 2 | 2 | 10,2 | 1,11 | 49,97 | 28,2 | 69,04 | 4,8 | 2,0 | 0,62 | 47,4 |
| | 1 | 2 | 47,0 | 40,65 | 49,97 | 10,2 | 69,04 | — | 4,0 | 2,35 | 47,4 |
| 01 | 2 | 2 | 17,0 | 29,10 | | | | | | | |

Vergleichen wir die Serie XII mit der Serie X, so finden · leicht, dass die aufgeförderte Menge der Normallösung leutend kleiner ist als die des destillirten Wassers, während Intensität des Stromes ungefähr die gleiche bleibt, wenn Vergrösserung der Schlagweite in Betracht gezogen wird. shalb können wir den Schluss ziehen, dass verdünnte Salzungen im allgemeinen denselben Gesetzen folgen, die für asser gelten. Die heraufbeförderte Menge ist wahrscheinlich schieden für verschiedene Salze.

1) Die Schlagweite war 0,16 cm in dieser Serie und in den folgenden.

**§ 6. Hiernach kehrten wir zu destillirtem Wasser zurück und folgende Serien wurden ausgeführt behufs Ergründung des Einflusses, den der Durchmesser der Röhre auf die heraufbeförderte Wassermenge ausübte.**

**Beobachtungstabelle. Serie XIII.**

| Röhre | Tag | Anzahl der Beobachtung. | Dauer des elektrischen Stromes | Anzahl der Funken in 1 Minute | Heraufbeförderte Wassermenge | Abstand vom Meniscus | Abstand vom oberen Ende der Röhre | Abstand von der Wasserfläche | Capillare Höhe | Die Röhre war entfernt, Funken in 1 Minute | Durchmesser der Röhre |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | mg | cm | cm | cm | cm | | mm |
| $L_9$ | 27. II. 1901 | 2 | 2 | 13,2 | 42,44 | 39,49 | 18,35 | 45,72 | 6,2 | 11,7 | 2,35 |
| $L_6$ | " | 2 | 2 | 22,8 | 5,56 | 31,09 | 7,87 | 35,91 | 4,8 | — | 0,62 |
| $L_7$ | " | 2 | 2 | 24,0 | 2,97 | 29,71 | 8,11 | 35,91 | 6,2 | — | 0,45 |
| $L_3$ | " | 2 | 2 | 26,8 | 4,60 | 30,51 | 11,9 | 35,91 | 5,4 | — | 0,50 |
| $L_8$ | " | 2 | 2 | 22,9[1]) | 2,91 | 27,71 | 7,87 | 35,91 | 8,2 | 17,0 | 0,35 |
| — | " | 2 | 2 | 0,08 cm Schlagweite | — | — | — | — | — | — | — |

Aus dieser Serie ergiebt sich offenbar, dass die heraufbeförderte Wassermenge von dem Durchmesser der Röhre abhängt, obgleich die Grösse dieser Abhängigkeit nicht mit erwünschter Genauigkeit hervorgeht.

Um sicherer den Einfluss zu erhalten, den der Durchmesser der Röhre ausübt, wurden folgende Beobachtungen gemacht. die hier unten etwas vollständiger als die vorhergehenden erwähnt werden sollen. Sie wurden alle am 9. IV. 1901 angestellt. Vor den Versuchen waren die Röhren in concentrirte Schwefelsäure mit einem kleineren Zusatz von Salpetersäure hineingestellt worden, wonach sie zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser gespült worden waren.

Einige Versuche mit der Röhre $L_9$ von dem Durchmesser 2,36 mm und der Länge von 30,8 cm gaben diesmal sehr unsichere Resultate.

1) Ohne Einschnürung, da dieselbe sich hindernd für die Versuche zeigte.

**Beobachtungstabelle. Serie XIV.**

| Tag | Anzahl der Beobachtung. | Dauer des elektrischen Stromes | Anzahl der Funken in 1 Minute | Herauf beförderte Wassermenge | Abstand vom Meniscus | Abstand vom oberen Ende der Röhre | Abstand von der Wasserfläche | Capillare Höhe | Die Röhre war entfernt, Funken in 1 Minute | Durchmesser der Röhre | Länge der Röhre |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | mg | cm | cm | cm | cm | | mm | cm |
| IV. 1901 | 1 | 2 | 56,0 | 3,46 | | | | | | | |
| " | 1 | 2 | 56,0 | 2,40 | 30,20 | 10,29 | 38,79 | 8,6 | 55,0 | 0,35 | 29,0 |
| " | 1 | 2 | 56,0 | 2,27 | | | | | | | |
| " | 1 | 2 | 53,0 | 2,31 | | | | | | | |
| " | 1 | 2 | 61,0 | 2,29 | | | | | | | |
| " | 1 | 2 | 57,0 | 4,17 | 32,62 | 10,29 | 38,82 | 6,2 | 53,0 | 0,45 | 29,8 |
| " | 1 | 2 | 55,0 | 4,31 | | | | | | | |
| " | 1 | 2 | 54,0 | 6,75 | | | | | | | |
| " | — | — | 55,1 | 3,99 | | | | | | | |
| " | — | — | 55,0 | 2,52 | 34,11 | 10,29 | 38,92 | 4,8 | 54,0 | 0,62 | 30,8 |
| " | — | — | 47,0 | 2,74 | | | | | | | |
| " | — | — | 57,0 | 2,24 | | | | | | | |

Die unter 3. aufgenommenen Versuche zeigen, dass die Röhre $L_8$ die Veränderung erlitten hat, die oben erwähnt wurde, weil die heraufbeförderten Wassermengen in fortwährendem Abnehmen begriffen sind, weshalb diese Beobachtungen dazu dienen, zu zeigen wie schädlich solch eine Veränderung auf die Versuche einwirkt.

In der Serie 1. und 2. sind die Beobachtungsresultate mit Ausnahme des ersten jeder Serie ziemlich constant. Die Durchschnittszahlen der übrigen in jeder Serie ergeben für:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $L_8$ | 56,5 | 2,33 | 30,20 | 0,35 | 55,0 |
| $L_7$ | 56,0 | 4,24 | 32,62 | 0,45 | 53,0 |

Wird die Wassermenge in der letzteren Serie ferner auf die Grösse reducirt, auf die sie sich belaufen hätte, wenn der Abstand von der Spitze bis zum Meniscus gleich gross gewesen wäre, unter der Annahme, dass die heraufbeförderten Wassermengen invers proportional mit dem Quadrat des Abstandes sind, so erhalten wir für:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $L_8$ | 2,33 | 0,35 | bei der Durchschnittsintensität 56,3. |
| $L_7$ | 4,88 | 0,45 | |

Das Verhältnis zwischen den heraufbeförderten Wassermengen ist gleich 2,094, zwischen der dritten Potenz der Durchmesser gleich 2,124, also beinahe das gleiche.

Da die obenerwähnte Serie XIII mit Röhren ausgeführt wurde, die ziemlich lange in Anwendung gewesen, so können die Ergebnisse nicht als genügend zuverlässig angesehen werden, um darauf Schlussfolgerungen in quantitativer Hinsicht gründen zu können.

§ 7. Versuchen wir alle diejenigen Umstände zusammenzufassen, von denen die heraufbeförderte Wassermenge $M$ abhängt, so folgt aus vorstehenden Serien, dass

$$M = f(r, l, d, i, R),$$

wo $r$ den Abstand der Spitze von dem Meniscus in der Röhre bedeutet, $i$ die Intensität des Stromes, $l$ die Länge der Röhre, $d$ deren Durchmesser und $R$ den Leitungswiderstand. Dass die heraufbeförderte Wassermenge proportional der Intensität $i$ des Stromes ist, ergiebt sich deutlich aus den Curven der Taf. I—VI, und da $i$ mit dem inversen Wert von $r^2$ proportional ist, so kann das Eingehen dieser Grössen in die Formel für bestimmt angesehen werden. Die Formel würde dann

$$M = k \frac{i}{r^2} f(l\,d\,R).$$

Die Abhängigkeit der Grösse $M$ von $l$, $d$ und $R$ muss künftigen Untersuchungen vorbehalten werden.

Die bis jetzt erhaltenen Resultate können unter folgenden Momenten zusammengefasst werden:

1. Ein von einer Influenzmaschine erzeugter elektrischer Strom zwischen einer in Wasser stehenden Capillarröhre, die mit der Erde in leitender Verbindung ist, und einer Spitze in der Luft darüber, bewirkt eine Heraufbeförderung von Wasser, sodass Tropfen hier und da in der Capillarröhre entstehen.

2. Der elektrische Strom muss von dem Wasser aus durch die Capillarröhre auf die Spitze zugehen, weswegen der positive Pol der Maschine mit der Erde, ihr negativer Pol aber mit der Spitze verbunden wird.

3. Diese Wirkung in Form von Tropfen in der Capillarröhre kann noch beobachtet werden, wenn die Spitze sich in

iner Entfernung von 75 cm von der Wasserfläche befindet, lie Wasserheraufbeförderung selbst aber, ohne Tropfenbildung, ährt bei bedeutend grösserem Abstande fort.

4. Die Intensität des elektrischen Stromes kann durch lie Anzahl der Funken zwischen den Kugeln eines Funkennikrometers durch eine Leydener Flasche von bekannter Capacität bestimmt werden. Dieser Messapparat ist in die Leitung zwischen dem Wasser und der Erde eingeschaltet.

5. Die heraufbeförderte Wassermenge ist proportional der Intensität des Stromes, die wiederum entgegengesetzt proportional ist dem Quadrat des Abstandes zwischen dem Meniscus in der Capillarröhre und der Spitze. Die heraufbeförderte Wassermenge ist ausserdem von dem Durchmesser der Röhre, von ihrer Länge sowie von dem Leitungswiderstand in der Stromahn abhängig.

6. Die heraufbeförderte Wassermenge ist proportional der Zeit, während welcher der Strom wirkt, doch nur innerhalb eines gewissen Intervalls (drei Minuten in vorhergehenden Versuchen), weil das durch die Einwirkung der Schwerkraft hinunterrinnende Wasser dann mit der heraufbeförderten Menge gleich gross ist.

7. Salzlösungen scheinen sich in derselben Weise zu verhalten wie Wasser, wenn sie verdünnt sind (1 g pro Liter), die heraufbeförderte Menge aber ist, unter im übrigen gleichen Bedingungen, kleiner.

---

§ 8. Während der Studien, die ich über „Den Einfluss der Elektricität auf die Pflanzen“ vorgenommen[1]), habe ich stets dieselbe Methode angewandt, nämlich ein isolirtes mit Spitzen versehenes Drahtnetz, das mit dem einen Pole einer elektrischen Influenzmaschine, deren zweiter Pol in die Erde abgeleitet gewesen, in Verbindung gestanden hat. Je nachdem der positive oder der negative Pol mit dem Netz verbunden

1) Publicirt als akademisches Programm bei der Promotion im Jahre 1890 in Helsingfors und unter dem Titel: „Expériences sur l'influence de l'électricité sur les végétaux“ in „Commentationes variae in mem. act. CCL. annorum. Edidit Universitas Helsingforsiensis.“ „Experiments on the Influence of Electricity on growing Vegetables or Plants.“ Read before Sect. A. of British Assoc. 1898. Electrical Review, 4. u. 25. November, 2. u. 16. December 1898.

war, wurde ein elektrischer Strom von dem Netz aus durch die Pflanzen zur Erde oder von der Erde aus durch die Pflanzen zum Netz bewirkt. Da nun die Pflanzen ihre Säfte durch Capillarröhren aufsaugen und das Aufsteigen der Säfte in ihnen auch durch ebensolche Röhren bedingt wird, so ist es leicht einzusehen, dass der günstige Einfluss, der bei den meisten Gelegenheiten von mir beobachtet worden ist und den ich in den vorerwähnten Schriften dargelegt habe, von der Heraufbeförderung von Wasser bez. Pflanzensäften abhängt, die von dem elektrischen Strome von der Erde aus durch die Pflanzen zu den Spitzen des isolirten Drahtnetzes bewirkt wird.

Durch das eigentümliche Verhalten der Influenzmaschine, stets, wenn sie mit Ladungsflaschen versehen ist und ihren einen Pol in leitender Verbindung mit der Erde hat, nach jeder Pause die Pole zu wechseln, wurde ich zu der Auffassung veranlasst, dass es gleichgültig wäre, welcher von den Polen mit dem Netz verbunden sei, damit die Wirkung des Stromes dieselbe bleiben sollte. Diese Auffassung hegte ich noch im Jahre 1898 und erst nachdem eine gründliche Untersuchung des Verhaltens der Maschine angestellt worden war, ergab es sich deutlich, dass nur unter der Bedingung, dass das Netz (oder die Spitze) mit dem negativen Pol in Verbindung stand, eine Heraufbeförderung von Flüssigkeit in die Capillarröhren zuwege gebracht wurde. Während des Laufes der Versuche hatte die Maschine, die stets mit Ladungsflaschen versehen gewesen, den einen Tag den positiven Pol und den anderen Tag den negativen Pol mit dem Netz verbunden.[1]) Der Einfluss ist beinahe ohne Ausnahme ein förderlicher gewesen, seitdem ich durch die Versuche in Bourgogne die wichtige Erfahrung gemacht hatte, dass diejenigen Pflanzen, die vorher unter Einfluss der Elektricität zurückgegangen waren, künstliche Bewässerung brauchten, um günstig beeinflusst zu werden.

Durch die Erfahrung, die in der vorliegenden Untersuchung gewonnen wurde, hat auch der hauptsächliche Teil der Einwirkung der Elektricität auf die Pflanzen seine Erklärung gefunden. Hierin dürfen wir somit auch die Hauptursache dafür suchen, dass so viele Forscher auf diesem Gebiete zu

1) Durch Laboratoriumversuche im Juni 1901 bestätigt.

widersprechenden Resultaten gekommen sind: sie haben verschiedene Pole bei ihren Versuchen angewandt.[1])

Obwohl günstige Resultate jetzt mit Gewissheit erzielt werden können, wenn das richtige Verfahren bei der Einwirkung der Elektricität auf die Pflanzen angewandt wird, so ist die Frage hiermit keineswegs erschöpft, denn es bleibt noch übrig, den Einfluss des positiven Stromes zu untersuchen, sowie diejenigen Veränderungen, welchen die Luft selbst und die übrigen Gase unterworfen sind, wenn sie von einem elektrischen Strome durchströmt werden. Dieses steht in nahem Zusammenhange mit dem elektrischen Luftstrome in der Atmosphäre im allgemeinen, der jetzt in das Forschungsprogramm der Zukunft eintreten muss, denn die Elektricität in Ruhe übt keinen bemerkbaren Einfluss aus, sondern wirkt nur, wenn sie in Bewegung ist.

Zu welcher Gruppe von Erscheinungen die jetzt erwähnten gerechnet werden sollen, ist ziemlich deutlich. Sie gehören zu derselben Ordnung von Erscheinungen, die unter dem Namen „Transport von materiellen Teilchen" durch strömende Elektricität studirt worden sind.

Sie sind noch niemals in solch einer Weise studirt worden, wie in den vorhergehenden Experimenten, nämlich so, dass die Elektricität in der Strombahn durch eine Luftschicht von bedeutender Dicke gehen musste.

---

1) In einem Aufsatze „Ueber den Einfluss der Elektricität auf Pflanzen", Öfversigt af Kongl. Vet. Akads. Förhandl. Nr. 6. 1899, ist Hr. H. Euler so freundlich gewesen, meine Versuche über den Einfluss der Elektricität auf die Pflanzen zu referiren. Er hat dabei jedoch unterlassen zwei wichtige Resultate zu erwähnen, die in Bourgogne erhalten wurden, das eine aus Versuchen von Mohrrüben, das andere von Gartenerdbeeren.

Die Mohrrüben waren bei allen vorhergehenden Versuchen zurückgegangen, als sie aber bewässert wurden, und zwar gleichmässig auf den Experimental- wie auf den Controlfeldern, zeigten sie einen Zuwachs von 80 Proc.

Die Gartenerdbeeren wiederum, die stets sehr günstige Resultate gegeben hatten, gingen anfangs vorwärts in einer überaus versprechenden Weise, aber während eines Zeitabschnittes von acht sonnigen, warmen Tagen wurden sie unter Einfluss der Elektricität so verändert, dass sie danach hinwelkten. Wären sie während dessen bewässert worden, so wäre das Resultat auch in diesem Fall ein besonders günstiges geworden.

Die vollständigste Untersuchung und Darstellung dieser Erscheinungen finden wir in einem Aufsatz von G. Quincke[1]) unter dem Titel „Ueber die Fortführung materieller Teilchen durch Stromelektricität". Quincke hatte immer die beiden Pole innerhalb der Flüssigkeit in der Röhre, worin die Untersuchung geschah. Die künftigen Untersuchungen vorliegender Erscheinungen müssen darum in den nächsten Zusammenhang mit den von Quincke studirten gebracht werden.

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 8. p. 513. 1861.

(Eingegangen 17. Mai 1901.)

## 2. *Ueber eine Analogie zwischen dem elektrischen Verhalten Nernst'scher Glühkörper und demjenigen leitender Gase;*
## *von W. Kaufmann.*

(Aus den Götting. Nachr., Math.-physik. Kl., Heft 1, 1901.)

1.

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich gezeigt, dass man das elektrodynamische Verhalten leitender Gase aus einer empirisch bestimmbaren Curve $E = f(J)$, der sogenannten „Charakteristik" ableiten könne. (Hierbei bedeutet $E$ die Spannung an den Enden der Gasstrecke, $J$ die Stromstärke.)

Unter anderem wurde dort nachgewiesen, dass für die Stabilität des Gleichgewichtszustandes die Bedingung maassgebend ist:

$$W > -\frac{\partial E}{\partial J}, \tag{1}$$

wenn man unter $W$ den ausser dem leitenden Gase noch vorhandenen Widerstand des Stromkreises versteht.

*Da die Resultate der genannten Mitteilung rein elektrodynamisch, d. h. ohne Bezugnahme auf den unbekannten inneren Mechanismus des Entladungsvorganges erhalten sind, so müssen dieselben sich ohne weiteres auf jeden beliebigen Leiter anwenden lassen.* Es muss also ein fester Leiter, der eine ähnliche Charakteristik besitzt, wie ein Gas, auch ganz entsprechende Eigentümlichkeiten zeigen; wie z. B.: Entladungspotentiale, Minimalspannungen bez. Minimalströme, intermittirende Entladungen etc.

Leiter dieser Art sind nun eine Reihe von Metalloxyden und dergleichen, von denen einer wegen seiner technischen Verwendung als Glühkörper der Nernstlampe neuerdings besonderes Interesse erlangt hat. Dass derartige Leiter eine gewisse Aehnlichkeit in ihrem Verhalten mit dem des Licht-

1) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. 2. p. 158. 1900.

bogens zeigen, ist bereits vor zwei Jahren von den Herren W. B. Burnie und Ch. A. Lee[1]) gezeigt worden; doch beschränken sich die Verfasser in ihren Analogiebetrachtungen auf den negativen Wert von $\partial E / \partial J$ in beiden Fällen und auf den Nachweis, dass Wechselströmen gegenüber die Oxyde sich wie gewöhnliche Leiter verhalten, jedoch mit einem von dem Mittelwert des Stromes abhängigen Widerstand. Ich möchte nun im Folgenden zeigen, *dass trotz des gänzlich verschiedenen inneren Mechanismus* der Leitung[2]) in einem leitenden Gase und im Nernstkörper dennoch die elektrodynamischen Erscheinungen genau dieselben sind.

### 2. Apparate (vgl. Fig. 1).

Der zu untersuchende Glühkörper[3]) von etwa 1 cm Länge und 0,5 mm Durchmesser wurde mit seinen Platinzuführungen in den aufgeschlitzten etwas conisch gefeilten Enden $AA$ zweier dicken Kupferdrähte $BB$ mittels übergeschobener Ringe festgeklemmt; die Kupferdrähte waren in einem Hartgummistück $C$ befestigt, durch das zwischen beiden Drähten ein bis 500° reichendes Thermometer $D$ hindurchgesteckt war. Diese Vorrichtung wurde in einen elektrisch geheizten Ofen $E$ hineingesteckt, dessen Temperatur sich mit Leichtigkeit innerhalb eines Grades constant halten liess.

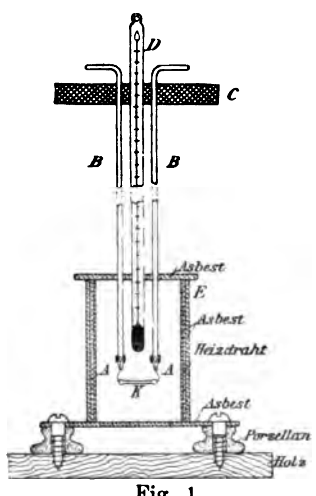


Fig. 1.

Zur Strommessung diente ein Wiedemann'sches Galvanometer, dessen Empfindlichkeit so regulirt wurde, dass 1 Sct. Anschlag einem Strome von $2 \cdot 10^{-6}$ Amp. entsprach. Da es

1) W. B. Burnie u. Ch. A. Lee, Electrician 43. p. 75. 1899.

2) Vgl. Abschnitt 5.

3) Die benutzten Stifte wurden mir von Hrn. Prof. W. Nernst freundlichst zur Verfügung gestellt. Ich sage demselben auch an dieser Stelle dafür meinen verbindlichsten Dank.

bei den Messungen nur auf Relativwerte ankommt, so sind im Folgenden die Ströme stets in Scalenteilen angegeben. Die Spannung an den Enden des Stiftes wurde durch ein mit einer Hochspannungsbatterie von 1008 Zellen empirisch geaichtes Quadrantelektrometer bestimmt. Dieselbe Batterie wurde auch als Stromquelle benutzt. Da es auch hier nur auf Relativzahlen ankommt, so wurde die Spannung jeder Zelle bei der Aichung als 2 Volt angenommen. Eine Anzahl Hittorf'scher Jodcadmiumwiderstände diente zur Regulirung des Stromes.

Ein Teil der Batterie (168 Zellen) war unmittelbar neben dem Beobachter aufgestellt, sodass mittels einer beweglichen Klemme die Spannung in Intervallen von 2 Volt variirt werden konnte.

Die Construction des Ofens, der einem ähnlichen von Hrn. Nernst[1]) benutzten nachgebildet war, ist aus der Fig. 1 zu ersehen. Besondere Sorgfalt wurde stets darauf verwandt, dass die den Ofen oben zudeckenden Asbeststücke die Drähte *A A* nicht berührten, da sonst bei höheren Temperaturen ein nicht unbeträchtlicher Teil des Stromes seinen Weg durch den Asbest nimmt.

### 3. Beobachtungen.

Die Charakteristik wurde beobachtet für drei verschiedene Ofentemperaturen:

$$\text{I.}\quad T_0 = 670{,}5^\circ = 397{,}5^\circ + 273^\circ,$$
$$\text{II.}\quad T_0 = 639{,}5^\circ = 366{,}5^\circ + 273^\circ,$$
$$\text{III.}\quad T_0 = 621{,}5^\circ = 348{,}5^\circ + 273^\circ,$$

wobei die Temperaturschwankungen etwa $\pm 0{,}5^\circ$ betrugen.

Die Tab. I bis III und die Curven I bis III (Fig. 2) stellen die erhaltenen Resultate dar. (Ueber die „berechneten" Punkte vgl. weiter unten.)

Die erste Columne enthält die Batteriespannung $E_0$, die zweite $E$, die dritte $J$. Die vierte und fünfte Columne mit $E/J$ bez. $E.J$ soll später besprochen werden.

1) W. Nernst, Göttinger Nachr. Heft 3. 1900.

Tabelle I.

$T_0 = 670,5°$.

| $E_0$ | $E$ | $J$ | $E/J$ | $E.J.10^{-2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1698 | 790 | 78,5 | 10,05 | 621 |
| 1698 | 840 | 45,4 | 18,5 | 382 |
| 1362 | 762 | 22,7 | 33,5 | 173 |
| 1023 | 826 | 32,3 | 25,6 | 267 |
| 1023 | 828 | 56,3 | 14,7 | 467 |
| 1023 | 815 | 60,5 | 13,5 | 493 |
| 1023 | 837 | 51,5 | 16,2 | 431 |
| 1023 | 804 | 71,5 | 11,2 | 575 |
| 1023 | 818 | 62,7 | 13,0 | 513 |
| 1023 | 824 | 59,3 | 13,9 | 489 |
| 1023 | 827 | 57 | 14,5 | 472 |
| 1023 | 832 | 55,2 | 15,1 | 459 |
| 1023 | 834 | 53 | 15,7 | 442 |
| 1023 | 833 | 52 | 16,0 | 433 |
| 1023 | 835 | 50 | 16,7 | 417 |
| 1023 | 836 | 47,5 | 17,6 | 397 |
| 1023 | 840 | 45 | 18,7 | 378 |
| 1023 | 842 | 43,5 | 19,3 | 366 |
| 1023 | 836 | 42,5 | 19,7 | 355 |
| 1023 | 832 | 41,7 | 19,9 | 346 |
| 1023 | 829 | 38 | 21,8 | 315 |
| 681 | 565 | 11,5 | 49,1 | 65 |
| 342 | 290 | 4,7 | 61,7 | 136 |
| 1698 | 587 | 203 | 2,9 | 1190 |
| 1698 | 727 | 108,5 | 6,7 | 790 |
| 1698 | 703 | 124,5 | 5,65 | 875 |
| 1698 | 642 | 162,5 | 3,95 | 1045 |

Es ist

$$W = \frac{E_0 - E}{J}, \tag{2}$$

sodass die Stabilitätsbedingung [Gleichung (1)] auch geschrieb werden kann:

$$\frac{E_0 - E}{J} > - \frac{\partial E}{\partial J}. \tag{3}$$

Zieht man also in der graphischen Darstellung eine Gera vom Punkte $E_0$ der Ordinatenaxe nach einem Curvenpunkte, ist der Zustand stabil, wenn die Gerade einen grösseren Winkel r der Abscissenaxe einschliesst, als die Curve in dem betreffend Punkte. Dies ist für alle oben mitgeteilten Punkte der F

Macht man nun bei derselben Temperatur eine Beob-
ıngsreihe unter Ausschaltung allen Widerstandes, so ist
ıach der Zustand nur stabil, solange $\partial E / \partial J > 0$, d. h.
nge man sich auf dem aufsteigenden Ast der Curve befindet.
Der Versuch bestätigt diese Folgerung: Es wurde zuerst
'otential $E_0$ angelegt, das etwas kleiner war als der beob-
ɔte Maximalwert von $E = 840 = E'$. Den zugehörigen
nwert erhält man aus der Charakteristik als Schnittpunkt

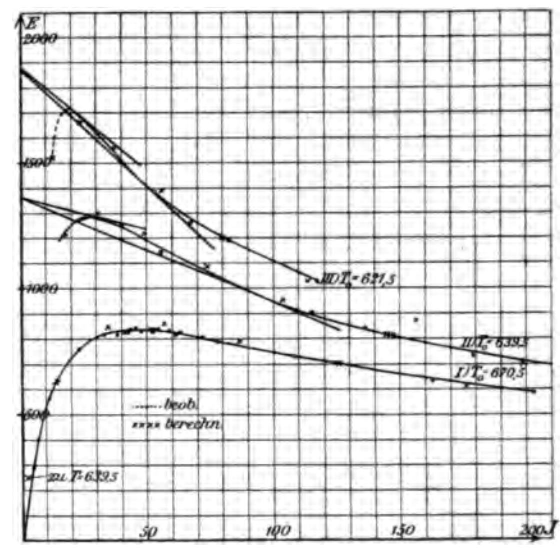



Fig. 2.

ılben mit einer vom Punkte $E_0$ der Ordinatenaxe aus
genen horizontalen Geraden. Ging man nun mit der Span-
; schrittweise in die Höhe, so ergab sich schliesslich ein
t der Spannung $E' = 842$, bei dem der Strom keinen be-
mten Wert mehr annahm, sondern erst langsam, dann
er schneller anwuchs. Durch schleuniges Unterbrechen
ıte ein Durchbrennen des Stiftes verhütet werden. Die
ɔreinstimmung zwischen dem beobachteten und dem berech-
ı Werte von $E'$, 842 bez. 840, kann angesichts der un-
ıeidlichen kleinen Temperaturschwankungen als vollkommen
ichnet werden.

*Wir haben in dieser Erscheinung offenbar ein vollständiges*
*ogon zum Eintritt der Funkenentladung in einem Gase.* Auch

hier ist der Strom sehr klein, solange $E_0 < E'$, um sogleich zu ungeheuren Werten anzusteigen, sobald $E_0 \gtreqless E'$. (Die gewöhnliche Darstellungsweise, dass in einem Gase der Strom für $E_0 < E'$ gleich Null sei, ist nach den neueren Untersuchungen der Herren J. Elster und H. Geitel[1]), sowie H. Kreusler[2]) nicht correct.) Auch eine wesentliche Begleiterscheinung der Funkenentladung, nämlich die „*Verzögerung*" findet hier ihr Analogon: Legt man nämlich eine Spannung an, die beträchtlich grösser als $E'$, so steigt trotzdem der Strom anfangs sehr langsam an, sodass es einer Zeit von 10—20″ bedarf, ehe der Strom einen Wert von etwa 50 Sct. erreicht. Ich habe gezeigt[3]), dass die Verzögerung ihre Ursache in der „Umwandlungsarbeit" habe. In dem hier betrachteten Falle ist die Umwandlungsarbeit einfach die zur Erwärmung des Stiftes auf eine höhere Temperatur, als die des Ofens, verwandte Energie (vgl. weiter unten).

Tabelle II.

$T_0 = 639{,}5°$.

| $E_0$ | $E$ | $J$ | $E/J$ | $E.J.10^{-2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1698 | 1248 | 39,7 | 31,5 | 496 |
| 1698 | 1150 | 55,0 | 20,9 | 632 |
| 1362 | 1197 | 14,5 | 82,5 | 174 |
| 1362 | 1282 | 22,5 | 57,0 | 298 |
| 1362 | 1285 | 22,2 | 58,0 | 296 |
| 1362 | 1290 | 24,0 | 53,8 | 309 |
| 1362 | 1292 | 24,5 | 52,8 | 317 |
| | | ——— geht an | | |
| 1362 | 692 | 211,5 | 3,27 | 1462 |
| 1362 | 734 | 179,0 | 4,1 | 1315 |
| 1362 | 787 | 158,0 | 4,97 | 1242 |
| 1362 | 813 | 146,3 | 5,55 | 1190 |
| 1362 | 840 | 135,7 | 6,18 | 1140 |
| 1362 | 902 | 114,7 | 7,9 | 1035 |
| 1362 | 926 | 106,5 | 8,7 | 985 |
| | | — erlischt | | |

1) J. Elster u. H. Geitel, Physik. Zeitschr. 1. p. 11. 1899.

2) H. Kreusler, Verhandl. d. phys. Gesellsch. zu Berlin 17. p. 86. 1898. Hr. Kreusler beobachtete dicht unterhalb des Funkenpotentials ein ausserordentliches Anwachsen des photoelektrischen Effectes, sodass bei einer nicht in absoluter Dunkelheit befindlichen Funkenstrecke stets schon für $E_0 < E'$ ein Strom vorhanden ist. Im Falle völliger Dunkelheit bleibt bloss noch die Elster und Geitel'sche Zerstreuung übrig.

3) W. Kaufmann, l. c.

Bei dieser Curve sind zwei Stellen labilen Gleichgewichtes rhanden, erstens für $J > 24,5$, zweitens für $J < 106,5$. Wie s der graphischen Darstellung leicht ersichtlich, ist für diese unkte

$$\frac{E_0 - E}{W} = - \frac{\partial E}{\partial J},$$

h. die Charakteristik wird von einer vom Punkte $E_0$ der rdinatenaxe nach dem beobachteten Punkt gezogenen Geraden ngirt.[1]) Der Vorgang ist also ganz analog dem Umschlagen ner Entladungsform in eine andere von höherer Stromstärke id niederer Spannung, bez. dem Erlöschen bei einem beimmten Minimalstrom. Auch das Bestehenbleiben der höheren tromstärke, wenn nach dem Umschlagen der Widerstand ieder vermehrt wird, findet hier genau wie bei einer Gasitladung statt.

In der folgenden Tab. III (bez. Curve), sind die Verhältisse ganz ähnlich, sodass dieselbe eines weiteren Commentars icht bedarf.

Tabelle III.

$T_0 = 621,5°$.

| $E_0$ | $E$ | $J$ | $E/J$ | $E.J.10^{-2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1870 | 1692 | 15,5 | 109,0 | 262 |
| 1870 | 1710 | 17,5 | 97,7 | 299 |
| 1870 | 1712 | 19,0 | 90,2 | 325 |
| | | geht an | | |
| 1870 | 1028 | 115,0 | 8,94 | 1183 |
| 1870 | 1197 | 81,0 | 14,8 | 970 |
| 1870 | 1170 | 67,0 | 19,0 | 851 |
| 1870 | 1388 | 52,5 | 26,5 | 729 |
| 1870 | ? | < 50,0 erlischt | — | — |

*Verzögerungsversuche.* Bei der Temperatur der letzten ıbelle wurden auch eine Reihe von Verzögerungsversuchen macht. Es bedeutet $\Delta E$ die Differenz zwischen der *ohne rschaltwiderstand* angelegten Spannung $E_0$ und dem Entlungspotential $E' = 1712$; $\tau$ die Zeit, während der der Strom n 15 auf 25 Sct. anwächst.

1) Eine *scharfe* Bestimmung des Labilitätspunktes ist wegen der ssen Verzögerung und der unvermeidlichen Temperaturschwankungen ht möglich.

Tabelle IV.

| $\Delta E =$ 24 | 48 | 96 | 142 |
|---|---|---|---|
| $\tau =$ 30,5 | 24 | 14,2 | 11,4 |

Die Verzögerung nimmt also ab mit wachsender Ueberspannung.

### 4. Intermittirende Entladungen.

Nachdem sich in den bisher mitgeteilten Beobachtungen ein völliger Parallelismus mit dem Verhalten leitender Gase gezeigt hatte, schien es mir nicht mehr zweifelhaft, dass auch diejenige Entladungsform, die als ganz besondere Eigentümlichkeit leitender Gase betrachtet zu werden pflegt, nämlich die *intermittirende Entladung* sich mittels eines Nernst'schen Glühkörpers verwirklichen lassen müsse. Die Bedingung für das Zustandekommen intermittirender Entladungen habe ich (l. c.) folgendermaassen formulirt:

Ist $l$ die Selbstinduction des Leiters, $C$ die Capacität eines parallel zur Entladungsstrecke geschalteten Condensators[1], so können Intermittenzen eintreten, wenn

$$\frac{l}{C\,W} + \frac{\partial E}{\partial J} < 0. \tag{4}$$

Unter $l$ ist hierbei nicht die aus der Gestalt des Leiters zu berechnende „wirkliche", sondern die l. c. definirte „scheinbare" Selbstinduction zu verstehen. Ist dieselbe sehr gross, wie in dem hier zu betrachtenden Falle aus den grossen Werten der Verzögerung folgt, so gehören natürlich sehr grosse Werte von $C$ bez. $W$ dazu, um Gleichung (4) zu erfüllen. Einige Vorversuche zeigten mir sehr bald, dass, um zum Ziele zu gelangen, ein Widerstand von mehreren Millionen Ohm und eine Capacität von mindestens 1 Mikrof. nötig war. Will man nun trotz des grossen $W$ sich auf dem absteigenden Ast der Charakteristik befinden, wo allein nach Gleichung (4) Intermittenzen möglich, so ist wiederum eine viel höhere Spannung nötig, als die Batterie sie liefert. Durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. des Coudres, dem ich dafür zu grossem Dank verpflichtet bin, wurde mir ein Apparat zur

---

1) Bei Gasentladungen eventuell die Capacität der Elektroden.

Verfügung gestellt, der constante Spannungen bis zu 20000 Volt liefert und eine Capacität von etwa 1,2 Mikrof. besitzt. Da der zu ganz anderen Zwecken construirte Apparat bisher nirgends beschrieben ist, so möge seine Construction hier schematisch mitgeteilt werden (vgl. Fig. 3).

Der Apparat besteht aus einem grossen Inductorium *A*, das von einer Wechselstrommaschine *M* mit zwei Perioden pro Umdrehung gespeist wird; ein auf der Axe der Maschine befestigter Metallstab *B* verbindet im Moment des positiven Spannungsmaximums den einen Pol des Inductoriums mit einem grossen Condensator $C_1$ [1]) von etwa 0,6 Mikrof. Sind die diesem Condensator entnommenen Ströme nur schwach, so kann man die Spannung desselben als zeitlich constant ansehen. Beträgt z. B. der entnommene Strom 1 Milliamp. bei 10000 Volt mittlerer Spannung, so beträgt die Spannungsabnahme während einer Periode der Maschine, d. i. während 1 Min. 50 Sec.

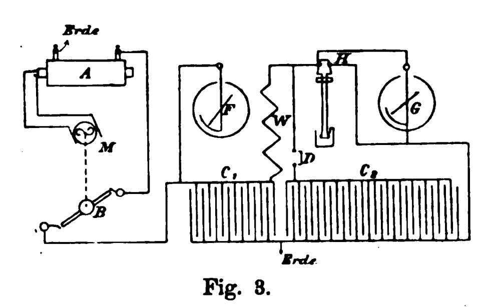


Fig. 3.

$$\delta E = \frac{10^{-3}}{0,6 \,.\, 10^{-6} \,.\, 50} = 33,3 \text{ Volt},$$

d. i. $^1/_3$ Proc. der mittleren Spannung.

Die bei den folgenden Versuchen entnommenen Ströme waren weit unter $^1/_{10}$ Milliamp.

Von dem Condensator $C_1$, der lediglich als Stromquelle hoher Spannung diente, ging der Strom durch einen Widerstand *W* von etwa $5 \,.\, 10^6$ Ohm Widerstand und dann durch den Nernstkörper *J*. Parallel zu letzterem war ein Condensator $C_2$ von etwa 1,2 Mikrof., ganz gleicher Construction wie $C_1$, geschaltet, jedoch unter Zwischenschaltung eines Ausschalters *D*. Zur Spannungsmessung dienten zwei Braun'sche Elektrometer *G* und *F*. Von der Einschaltung eines Strommessinstrumentes sah ich ab, nachdem bei Vorversuchen eine

1) Der Condensator bestand aus 35 lackirten und mit Stanniol belegten Glasplatten von 2,5 mm Dicke und 60 × 60 cm Belegungsfläche.

zu starke Entladung von $C_2$ nicht nur den Stift, sondern auch ein Milliampèremeter zerstört hatte.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es innerhalb eines Temperaturintervalles von etwa 308—318° (Celsius) [also 581—591° absolut] intermittirende Entladungen zu erhalten. Es wurden dabei die Bewegungen des Elektrometers $G$ beobachtet. Die Spannung an $C_1$ betrug 4500—5000 Volt; nachdem der den Stift anfänglich kurzschliessende Bügel $H$ entfernt war, stieg $G$ langsam bis zu einem gewissen Werte $E'$ (dem Entladungs- oder Maximalpotential des Stiftes, um dann plötzlich bis auf einen sehr viel kleineren Wert herabzusinken, worauf sofort wieder ein neuer Anstieg begann etc.

Die Dauer des ganzen Vorganges war wegen der grossen Verzögerung nicht sehr konstant und schwankte zwischen 20 bis 50 Sec. Wurde $C_2$ ausgeschaltet, so ging ein constanter Strom durch den Stift und die Spannung an $G$ blieb constant auf einem zwischen den beiden oben erwähnten Grenzen liegenden Werte. Im Folgenden teile ich einige Zahlen mit:

Tabelle V.

a) $T_0 = 585°$. Wenn $C_2$ ausgeschaltet $E = 1700$, wenn $C_2$ eingeschaltet $E$ periodisch zwischen:

| $E_{max.}$ | $E_{min.}$ |
|---|---|
| 3300 | |
| | 1500 |
| 3000 | |
| | 1300 |
| 3200 | |
| | 1100 |
| 3000 | |

b) $T_0 = 587—591°$. $E$ periodisch zwischen:

| $E_{max.}$ | $E_{min.}$ |
|---|---|
| 3300 | |
| | 1800 |
| 3300 | |
| | 1400 |
| 3300 | |
| | 1500 |
| 3000 | |
| | 1500 |
| 3200 | |

Dauer einer Periode ca. 40″.

Bei anderen Temperaturen bez. anderen Werten von $E_0$ erhält man zwar auch stets zuerst einen langsamen Anstieg; nachdem aber einmal Entladung eingetreten (bei der der Stift

sich momentan bis zur Rotglut erwärmen kann) bleibt der Strom dauernd constant. Während also die oben beschriebene Entladungsform ein Analogon zur intermittirenden Funkenentladung darstellt, ist die letztere analog einer durch einen Funken eingeleiteten Glimm- oder Bogenentladung.

### 5. Innerer Mechanismus des Entladungsvorganges.

Die Thatsache, dass in einem Gase der Strom bei Erreichung des „Entladungspotentiales" plötzlich von unmessbar kleinen zu ausserordentlich grossen Werten anwächst, ist vielfach zur Grundlage einer besonderen Auffassung über den inneren Mechanismus des Entladungsvorganges gemacht worden. Man nahm an, dass durch ein genügend starkes Potentialgefälle „*das Dielektricum zerrissen werde*" und bezeichnete geradezu das Entladungsgefälle als „*elektrische Festigkeit*" des betreffenden Dielektricums. Wie mir scheint, ist diese Anschauung auch heute noch vielfach herrschend, obgleich eine grosse Reihe von Thatsachen hiermit durchaus nicht vereinbar ist. Hierhin gehört z. B. das Ueberschlagen der Glimmentladung einer Spitze in Funkenentladung bei genügender Steigerung der Stromstärke. Hier ist schon vor dem Eintritt des Funkens eine beträchtliche Leitung vorhanden, das Dielektricum ist also, im Sinne der alten Anschauung gesprochen, schon vorher zerrissen, und man müsste verschiedene Grade von Zerreissung annehmen. Ferner habe ich gezeigt[1]), dass man durch Vergrösserung des Vorschaltwiderstandes und Verkleinerung der Elektrodencapacität stetige Entladung unter Verhältnissen erhalten kann, unter denen man für gewöhnlich Funkenentladung erhält.

Eine in jedem Falle passende Definition ist dagegen, wie ich glaube, die folgende:

*Unter Funkenpotential versteht man das Maximum von $E$ in der Charakteristik eines leitenden Gases.*

Die specielle Eigentümlichkeit des Verhaltens schwach gekrümmter Elektroden bei hohem Gasdruck besteht darin, dass das Maximum bereits bei äusserst kleinen Werten von $J$ erreicht wird.

---

1) W. Kaufmann, l. c.

*Die Unstetigkeit im Entladungsvorgang bei Erreichung des Funkenpotentiales ist somit eine rein äusserliche, aus elektrodynamischen Gesetzen folgende, und hat mit dem inneren Mechanismus der Leitung in Gasen gar nichts zu thun.*

Mag man sich also den inneren Entladungsvorgang vorstellen, wie man will (etwa durch Erzeugung von Ionen im Gase); keine der in einer solchen Theorie auftretenden Grössen braucht für das Entladungspotential irgend welche Besonderheiten aufzuweisen; man hat vielmehr so vorzugehen, dass man auf Grund der eingeführten Hypothesen die Charakteristik $E = f(J)$ berechnet und den Punkt bestimmt, *für den* $\partial E / \partial J = 0$ wird.

Vorläufig sind wir allerdings von der Möglichkeit, eine solche Rechnung für ein leitendes Gas durchzuführen, noch weit entfernt. Dagegen ist die Möglichkeit für den Vorgang im Nernstkörper durchaus gegeben, sodass das soeben Gesagte durch Betrachtung des inneren Mechanismus der Leitung im Nernstkörper illustrirt werden kann.

Die von vornherein naheliegendste Annahme ist die, dass die eigentümliche Charakteristik des Nernstkörpers durch die rapide Abnahme seines Widerstandes mit wachsender Temperatur bedingt sei. Ist $T_0$ die Temperatur des Ofens, $T$ die Temperatur des Stiftes, so ist im stationären Zustand die durch Leitung bez. Ausstrahlung abgegebene Wärme gleich der in derselben Zeit erzeugten Joule'schen Wärme, d. h. es ist innerhalb eines nicht zu grossen Temperaturintervalles

$$E J = k(T - T_0), \tag{5}$$

wobei $k$ eine Constante.

Ferner setzen wir gemäss der eben eingeführten Annahme:

$$E / J = f(T) = f\left(\frac{E J}{k} + T_0\right). \tag{6}$$

Die Richtigkeit dieser Annahme lässt sich folgendermaassen prüfen:

Wir construiren aus den beobachteten Curven I bis III drei neue Curven mit $EJ$ als Abscisse, $E/J$ als Ordinate (Fig. 4, Curven IV bis VI). Wenn Gleichung (6) richtig ist,

nüssen diese drei Curven durch Parallelverschiebung sich nander überführen lassen. Ein Blick auf die Fig. 4 zeigt ; dies thatsächlich der Fall.

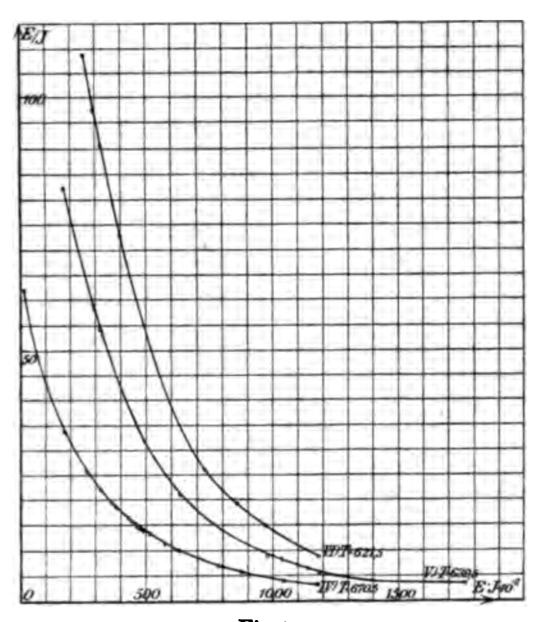



Fig. 4.

Sind ferner $a_{1,2}$, $a_{2,3}$, $a_{1,3}$ die Abstände je zweier Curven; $T_{0,2}$, $T_{0,3}$ die zu den einzelnen Curven gehörigen Werte $T_0$, so muss sein:

$$k = \frac{a_{1,2}}{T_{0,1} - T_{0,2}} = \frac{a_{2,3}}{T_{0,2} - T_{0,3}} = \frac{a_{1,3}}{T_{0,1} - T_{0,3}};$$

ı erhält durch Ausmessung:

$$k = 1000, \ 960, \ 937,$$

$$\text{im Mittel: } 966.$$

Berechnet man nun mit diesem Werte von $k$ eine Curve h Gleichung (6)[1]), so müssen sämtliche drei beobachteten

1) d. h. mit $T = EJ/k + T_0$ als Abscisse.

Curven in eine einzige zusammenfallen. Ferner muss die so erhaltene Curve übereinstimmen mit einer durch directe Beobachtung erhältlichen, indem man für verschiedene Temperaturen des Ofens $E/J$ bei möglichst schwachem Strome misst, sodass man $T = T_0$ setzen kann.

Fig. 5 stellt die so erhaltene Curve dar, und zwar ist dort $\log(E/J)$ als Ordinate, $\log T$ als Abscisse gewählt; bei dieser Darstellungsweise erhält man nahezu eine gerade Linie[1]; ob die schwache Krümmung reell ist, oder in Fehlern des Thermometers begründet, bleibe hier unerörtert, jedenfalls lässt sich innerhalb des hier vorliegenden Temperatuintervalles mit genügender Genauigkeit setzen:

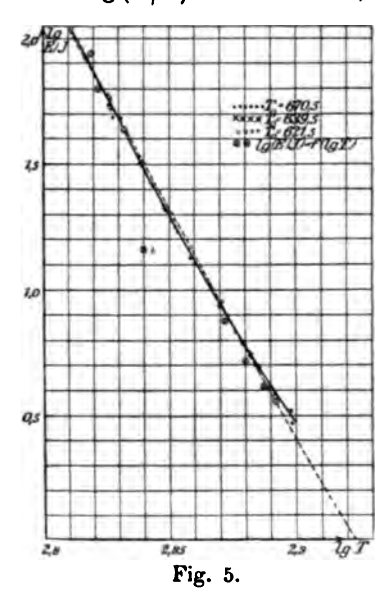


Fig. 5.

(9) $$\log E/J = \log c - n \log T.$$

oder:

(10) $$E/J = c \cdot T^{-n},$$

und zwar ist

$$n = 18{,}2;$$

$$\log c = 53{,}180.$$

Die Gleichung der Charakteristik wird demnach:

(11) $$E/J = c \cdot \left(\frac{E\,J}{k} + T_0\right)^{-n},$$

wobei $\log c = 53{,}180$, $k = 966$, $n = 18{,}2$.

Mit Hülfe dieser drei Constanten habe ich eine Anzahl Punkte für die Curven I bis III berechnet und in die Curven eingetragen. Die Uebereinstimmung ist eine ganz befriedigende.

Die Curve (Fig. 5) stellt nun gewissermaassen den inneren Mechanismus des Leiters dar, nämlich die Abhängigkeit seines Widerstandes von der Temperatur; sie zeigt *keinerlei Singulari-*

1) Die direct beobachteten Punkte sind wegen der notwendigen Kleinheit von $J$ mit sehr erheblichen Fehlern behaftet.

*en.* Gleichwohl tritt in der für das elektrodynamische Ver-
lten maassgebenden Charakteristik eine Singularität auf, in
rm eines namentlich bei niederen Temperaturen $T_0$ ausser-
lentlich scharfen Maximums, und dementsprechend Besonder-
iten im Entladungsvorgange an diesem Punkte. Ich glaube,
ss das, was ich im Beginn dieses Abschnittes über das Ent-
lungspotential in Gasen gesagt habe, hierdurch genügend
ustrirt wird.

Göttingen, März 1901.

(Eingegangen 28. Mai 1901.)

# 3. *Ueber die subjectiven Bilder von Cylinderlinsen und astigmatischen Linsen; von J. D. van der Plaats.*



## I. Historische Bemerkungen.

Alhazen[1]) behandelte schon im elften Jahrhundert ausführlich cylindrische und conische *Spiegel*. Deren Anamorphosen (Zerrbilder) wurden im 17. Jahrhundert wiederholt berechnet.[2]) Cylindrische *Linsen* dagegen werden bei älteren Autoren nicht erwähnt. Im zweiten Zehntel des 19. Jahrhunderts sind in Frankreich bicylindrische Brillengläser statt sphärische angepriesen worden in der unrichtigen Meinung, sie seien frei von sphärischer Aberration.[3]) In dieselbe Zeit fällt die erste wissenschaftliche Anwendung der einfachen Cylinderlinse. Fresnel[4]) benutzte sie zur Darstellung einer glänzenden Lichtlinie.

G. B. Airy[5]), damals in Cambridge, später Astronomer Royal in Greenwich, war myopisch-astigmatisch am linken Auge, im verticalen Meridian (35° seitlich) 11,2 Dioptrien, im horizontalen Meridian 6,6 Dioptrien. Da kein Augenarzt ihm helfen konnte, liess er selber ein concav sphärisch-cylindrisches Brillenglas schleifen, wodurch sein Uebel ganz aufgehoben wurde.

---

1) Alhazen, Opticae lib. V. prop. 4, 7, 8, 10, 89—102; lib. VI. prop. 24—37, 51—56.

2) Vgl. H. Ruoss, Zeitschr. f. Math. u. Phys., Hist. lit. Abt. 39. p. 1. 1893; H. Bode, Katoptrische Anamorphosen. Inaug.-Diss., Rostock 1897.

3) Thomas Thomson's Annals of Philosophy 7. p. 324 u. 474; 8. p. 314. 1816.

4) A. Fresnel, Ann. de Chimie et de Physique 11. p. 271. 1819; Oeuvres Complètes 1. p. 304.

5) G. B. Airy, Edinburgh Journal of Science 7. p. 322. 1825.

Obschon J. W. F. Herschel[1]) über solche cylindrische
·illengläser einige nützliche Bemerkungen machte, G. G. Stokes[2])
r Untersuchung von Augen mit Astigmatismus — „a defect
t very uncommon" — seine astigmatische Linse ersann, und
nige andere Herren in Cambridge, wie Airy sich halfen,
tirt eine genaue Kenntnis dieser Abweichung erst von
C. Donders, 1862. Dessen klassisches Buch „Astigmatis-
us und cylindrische Gläser" hat den Ophthalmologen die
ugen geöffnet für eine Refractionsanomalie, welche den eng-
chen Physikern[3]) schon lange geläufig war.

Airy und Donders konnten anfangs keinen Mechaniker
iden, der ihnen Cylinderlinsen anfertigte. Jetzt gehören
ese Linsen zu jeder Brillendose, gewöhnlich ein Satz von
6 bis $+{}^1/_4$ und von $-{}^1/_4$ bis $-6$ Dioptrien; der geschliffene
eil des Glases ist 35 mm hoch und 20 mm breit.

Die Cylinderlinsen werden in physikalischen Lehr- und
andbüchern nicht, oder nur dürftig erwähnt. Sie zeigen eine
eihe von eigentümlichen Bildern, welche, soweit mir bekannt,
ır von Koller[4]) beschrieben sind, jedoch unvollständig und
quantitativer Hinsicht nicht genau.

## II. Allgemeines.

Eine Cylinderlinse verhält sich zu Strahlenbüscheln in
ner Ebene parallel der geometrischen Axe wie ein plan-
ıralleles Glas, oder zu seitlichen Strahlen wie ein schwaches
risma. In einer zur Axe senkrechten Ebene wirkt die Linse
ie ein sphärisches Glas. Eine der Axe parallele Linie wird

---

1) J. W. F. Herschel, Light, art. 359. 1827.

2) G. G. Stokes, Report British Association 1849. p. 10.

3) Thomas Young hat sie schon untersucht. Er war im verti-
len Meridian 3,9 und im horizontalen Meridian 5,6 Dioptrien myopisch.
ie Patienten halfen sich damals durch eine schiefe Stellung des sphäri-
hen Brillenglases. Philos. Transactions 1801. p. 39 u. 43.

4) C. Koller, Gräfe's Archiv 32c. p. 169. 1886. Er sagt unter anderem
stimmt, dass die Drehgeschwindigkeit der Bilder constant sei bei unserer
ersuchsanordnung *1* (p. 172 u. 198), was nur richtig ist, wenn $p$ aus-
ıhmsweise gleich 1, und dass bei *2* (p. 173) die grösste Elongation er-
icht wird nach einer Linsendrehung von 45°, was niemals richtig ist.
oller hat den Strahlenlauf nur auf zwei gegeneinander senkrechte
benen projectirt.

also in ihrer scheinbaren Länge unverändert abgebildet; ihr Bild ist virtuell und fällt mit dem Object zusammen, wenn man durch die Mitte der Linse sieht. Von einer darauf senkrechten Linie entsteht ein Bild, das reell oder virtuell sein kann, parallel dem Object ist, aber eine andere Entfernung zur Linse hat.

Eine convexe Cylinderlinse kann allerdings auf einen Schirm ein reelles Bild geben, aber ein Punkt des Objectes wird hierbei abgebildet als eine Linie, deren Länge grösser ist als die Höhe der Linse in der Richtung ihrer Axe. Jeder Punkt dieser Bildlinie wird gebildet durch ein *ebenes Dreieck* von Strahlen, und ohne Schirm sieht das Auge nur die Bildpunkte, deren Dreiecksebenen die Augenpupille (richtiger das Corneabild der Pupille) schneiden. Dieses nur mit dem Auge wahrgenommene Bild nennen wir das *subjective*. Es ist viel weniger verschwommen als das Bild auf dem Schirm.[1])

Bei sphärischen Linsen dagegen entsteht jeder Bildpunkt durch das Zusammentreffen eines *vollen Strahlenkegels*, und das subjective Bild ist demjenigen auf dem Schirm ganz gleich, wenn nur das Auge innerhalb dieses Strahlenkegels liegt, was bei grösserer Entfernung des Auges leicht der Fall ist.

Hiermit ist ein fundamentaler Unterschied zwischen der Abbildung bei sphärischen Linsen und Cylinderlinsen angedeutet.

### III. Einige Erscheinungen mit Cylinderlinsen.

1. Man nehme eine convexe Cylinderlinse, etwa ein cylindrisches Brillenglas von +5 bis +6 Dioptrien, und halte es, die Cylinderaxe vertical, $^1/_2$—1 m weit vor das Auge. Eine entfernte verticale Linie sieht man dann unverändert. Ein Porträt giebt jedoch ein Bild, wobei rechts und links vertauscht sind, und dessen Horizontaldimension bei den angegebenen Distanzen verkleinert ist.

Dreht man jetzt die Linse um ihre *optische* Axe, so dreht sich das Bild der Linie im gleichen Sinne und durchschnitt-

1) Auf p. 780 wird angegeben, wie man die subjectiven Bilder ganz scharf mit dem Auge oder mit einem Fernrohr sehen, und wie man sie scharf projectiren kann.

lich doppelt so rasch, *aber dieses Verhältnis der Drehgeschwindigkeiten ist nicht constant.* Nach einer Linsendrehung von 90° oder 180° ist das Bild bez. 180° oder 360° gedreht.

2. Die nämliche Versuchsanordnung wie bei 1., nur das Auge $^1/_2$—1 dm von der Linse entfernt. Das Bild eines Porträts ist jetzt in horizontaler Richtung ausgedehnt, die rechte und linke Seite jedoch nicht vertauscht. Beim Drehen der Linse dreht sich das Bild der Linie *zuerst in der entgegengesetzten* Richtung, kehrt dann zurück, erreicht nach einer Linsendrehung von 90° wieder den verticalen Stand und pendelt dann nach der anderen Seite hin und wieder zurück. Das Bild erreicht seine Umkehrpunkte nach Linsendrehungen von etwa 35° und 145°.

Hält man die Linse unmittelbar gegen das Auge, so dreht sich das Bild gar nicht, welche Linse man auch benutzen und in welcher Entfernung das Object sich befinden möge.

3. Das Object befinde sich innerhalb der Brennweite der Cylinderlinse. Entfernung des Auges gleichgültig. Erscheinung wie bei 2.

4. Eine concave Cylinderlinse. Entfernung vom Object und vom Auge gleichgültig. Das Bild eines Porträts ist im horizontalen Sinne eingeschrumpft. Beim Drehen der Linse pendelt das Bild *zuerst mit*, dann entgegen der Drehungsrichtung; die Phase der Oscillation ist also obigen Fällen 2. und 3. entgegengesetzt.

Betrachtet man bei 1. bis 4. eine schwarze und eine darauf senkrechte rote Linie, so wird beim Drehen der Winkel ihrer Bilder bald grösser, bald kleiner als 90°; dies wird natürlich bedingt: bei 1. durch die ungleiche Drehgeschwindigkeit und bei 2., 3., 4. durch die entgegengesetzten Pendelbewegungen.

5. Wenn das Auge sich da befindet, wo das reelle Bild der zwei Linien zustande kommt, *scheinen* sie sogar parallel zu werden. Diese Erscheinung ist paradoxal, denn der Schnittpunkt der beiden Linien kann doch nicht in zwei Bilder aufgelöst werden. In Wirklichkeit sieht man hier von jeder Linie nur das kleine Stück, dessen Bild auf die Augenpupille fällt, und dieses senkrecht zur Cylinderaxe ausgezogen, so weit die Breite der Linse reicht. Visirt man den Schnittpunkt, so

fallen die beiden Bildlinien zusammen. Ein schwarzer und ein benachbarter roter Punkt oder zwei kleine Kreise liefern als Bild die nämlichen parallelen Linien.

Diese Erscheinung zeigt sich am deutlichsten, wenn die Cylinderaxe den Winkel der zwei Linien halbirt oder durch die zwei Punkte geht.

### IV. Berechnung und Projection der Erscheinungen mit Cylinderlinsen.

Ist $a$ die Entfernung des Auges, $o$ die des Objectes von der Linse und $f$ deren Brennweite, so befindet sich das Bild einer horizontalen (zur Cylinderaxe senkrechten) Linie im Abstande $b$ von der Linse, und

$$\frac{1}{o} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f}. \tag{1}$$

$o$ und $a$ sind bei unseren Versuchen immer positiv, $f$ ist negativ für eine concave Linse und $b$ negativ für ein virtuelles Bild.

Die Tangente des Gesichtswinkels, worunter man eine Linie von der Länge $y$ und parallel der Cylinderaxe sieht, ist ebensowohl mit als ohne Linse $y/o+a$. Die Tangente für eine auf jene senkrechte Linie von der Länge $x$ würde ohne Linse $x/o+a$ sein, doch durch die Linse gesehen ist sie $x.b/o(a-b)$, denn die Länge ihres Bildes ist $x.b/o$.

Man sieht also die zur Cylinderaxe und zur optischen Axe senkrechten Linien im Verhältnis zu den der Cylinderaxe parallelen Linien um $p$ mal vergrössert.

$$p = \frac{b}{o} \cdot \frac{a+o}{a-b} = \frac{\frac{1}{o} + \frac{1}{a}}{\frac{1}{b} - \frac{1}{a}} = \frac{\frac{1}{o} + \frac{1}{a}}{\frac{1}{f} - \left(\frac{1}{o} + \frac{1}{a}\right)}. \tag{2}$$

$p$ ist *positiv*, wenn $o > f$ und $a > b$, d. h. wenn das Bild reell ist und zwischen Linse und Auge liegt, also bei der Erscheinung 1.

$p = +1$, $p > 1$ oder $p < 1$, je nachdem

$$\frac{1}{a} =,\ > \text{oder} < \frac{1}{2f} - \frac{1}{o}.$$

Z. B. $p = +1$, für $a = o = 4f = 2b$,

$p = +2$, „ $f = 1/6$, $o = a = 0{,}5$, $b = 0{,}25$ m,

$p = +3$, „ $f = 1/6$, $o = 0{,}5$, $a = 0{,}4$, $b = 0{,}25$ m,

$p = +1/4$, „ $f = 1/5$, $o = a = 2$, $b = 0{,}22$ m,

$p = +1/2$, „ $f = 1/6$, $o = 2$, $a = 0{,}67$, $b = 0{,}18$ m.

$p$ ist negativ, wenn kein reelles Bild zustande kommt.

$-p > 1$ für eine convexe Cylinde-linse, deren reelles Bild hinter dem Auge liegt, $a < b$, Erscheinung 2, oder welche ein virtuelles Bild erzeugt, $o < f$, Erscheinung 3.

$-p < 1$, wenn $f$ negativ, also bei einer concaven Cylinderlinse in allen Entfernungen, Erscheinung 4.

$p = -1$, wenn $a = 0$ oder $o = 0$, also wenn entweder das Auge oder das Object die Linse berührt.

$p = \infty$, wenn $a = b$, also wenn das Bild mit dem Auge zusammenfällt, Erscheinung 5.

Die Objectebene (Fig. 1) sei senkrecht zur optischen Axe der Linse, und man projectire vom Auge aus auf diese Ebene die Cylinderaxe $CL$ und das Bild. Dann wird das Bild einer

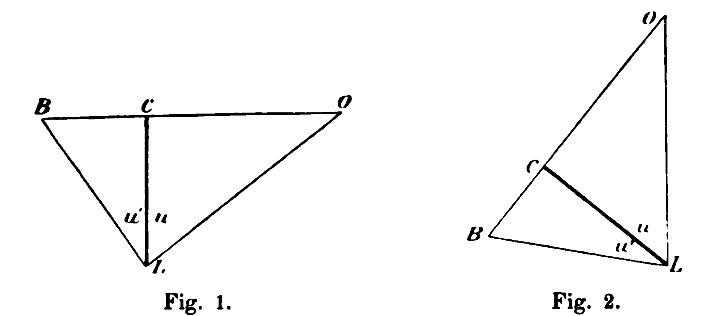



Fig. 1. Fig. 2.

Objectlinie $CL$ mit diesem Object zusammenfallen. Das Bild einer auf jene senkrechte Linie $CO$ bleibt auf derselben Höhe, aber es wird $p$ mal so lang als das Object. Bei der Versuchsanordnung 1 sieht man also das Bild von $O$ in $B$. $CB = p.CO$.

Für jeden anderen Punkt der Linie $LO$ gilt das nämliche Verhältnis, und das Bild der Linie $LO$ sieht man in $LB$.

$$(3) \quad \angle CLO = u, \quad \angle CLB = u', \quad \text{also} \quad \operatorname{tg} u' = p \cdot \operatorname{tg} u.$$

Steht die Linse fest und dreht man die Objectlinie, welche anfangs parallel $CL$ war, um einen Winkel $u$, so dreht sich das Bild in *entgegengesetzter* Richtung um einen Winkel $u'$. Steht dagegen die Objectlinie fest, und dreht man die Linse $u$, so dreht sich das Bild in *derselben* Richtung um $\angle OLB = u + u'$ (Fig. 2).

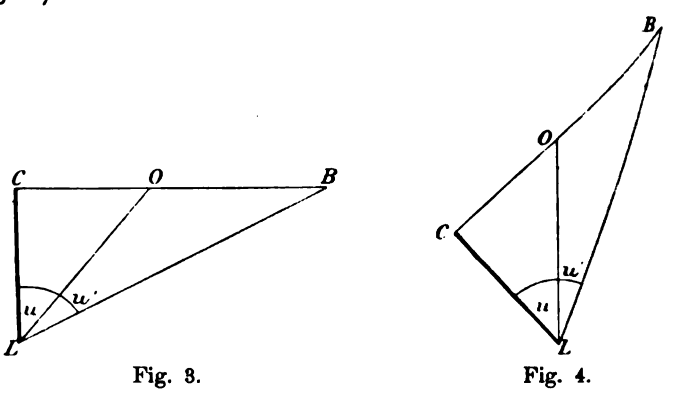



Fig. 3.    Fig. 4.

Für die Versuchsanordnungen 2 und 3 giebt Fig. 3 die Lage des Bildes $LB$ bei feststehender Linse und Fig. 4 die bei feststehender Objectlinie. $p$ ist hier negativ, und es ist also auch $u'$ negativ zu rechnen. Der Winkel $OLB$ wird wieder $u + u'$; da $-p > 1$, ist $-u' > u$, und es dreht sich das Bild anfangs in entgegengesetzter Richtung der Linse.

Bei der Versuchsanordnung 4 ist $-p < 1$, $-u' < u$; in der Fig. 3 ist einfach $O$ und $B$ zu verwechseln.

Wenn $u = \operatorname{arc} \operatorname{tg} t$, folgt aus (3)

$$\frac{du'}{du} = p \frac{1 + t^2}{1 + p^2 t^2}.$$

Hat die Objectlinie eine constante Drehgeschwindigkeit, so ist für $p > 1$ die Drehgeschwindigkeit des Bildes am grössten bei

$$u = 0^\circ \left(\frac{du'}{du} = p\right).$$

e nimmt ab bis

$$u = 90^0 \left(\frac{du'}{du} = \frac{1}{p}\right)$$

nd bei $\operatorname{tg} u = \sqrt{1/p}$ war $du' = du$ und $u + u' = 90^0$.

Von $u = 90^0$ bis $u = 180^0$ nimmt die Drehgeschwindig- eit des Bildes wieder zu, um bei $u = 180^0$ den Anfangswert u erreichen. Für $p < 1$ fällt das Minimum bei $u = 0^0$ und $= 180^0$, das Maximum bei $u = 90^0$.

Für $-p > 1$ dreht sich das Bild anfangs rascher als die bjectlinie; $u + u'$ hat ein negatives Maximum für $\operatorname{tg} u = \sqrt{1/-p}$, n positives Maximum für $\operatorname{tg} u = -\sqrt{1/-p}$. Dies sind die mkehrpunkte des pendelnden Bildes. Für $u = 90^0$ oder $= 180^0$ ist $u + u' = 0^0$. Das Bild einer feststehenden Linie acht also eine Pendelbewegung, der Ausschlag *erst entgegen*, ann *mit* der Linsendrehung.

Für $-p < 1$ ist die Phase der Pendelbewegung die ent- egengesetzte: Ausschlag *erst mit*, dann *entgegen* der Linsen- rehung.

Für $-p = 1$ ist in allen Fällen $u' = -u$, $u + u' = 0$; das ild dreht sich genau wie die Objectlinie.

Für $p = \infty$ $(a = b)$ erscheint jeder Punkt des Objectes isgezogen zu einer Linie senkrecht auf die Cylinderaxe.

Besteht das Object aus zwei Linien, welche mit der ylinderaxe Winkel von $u$ und $s$ (beide kleiner als $90^0$) bilden, hat man zwei Fälle zu unterscheiden. Wenn die Linien ich verschiedenen Seiten der Cylinderaxe liegen, ist der Winkel eim Bilde grösser als $u + s$, wenn $p > 1$ oder $-p > 1$, und ngekehrt. Liegen die Linien an der nämlichen Seite der ylinderaxe, so ist der Winkel beim Bilde grösser als $u - s$, enn $1 > p \cdot \operatorname{tg} u \cdot \operatorname{tg} s$ ($p$ immer positiv gerechnet). Nur wenn $= +1$ oder $p = -1$, bleibt der Winkel in allen Fällen un- eändert.

Folgende Tabelle giebt die Werte von $u'$ und von $u' - u$ ir $p = 4$, 3 oder 2. Für $p = 1/4$, $1/3$ oder $1/2$ muss man ie Tabelle von unten nach oben lesen. Fett gedruckt sind die Verte von $u'$, die zu $u = \operatorname{arc\,tg} \sqrt{1/p}$ gehören, für welche $+ u' = 90^0$ und $u' - u$ ein Maximum wird.

| $u$ | $p = 4$ | | $p = 3$ | | $p = 2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $u'$ | $u' - u$ | $u'$ | $u' - u$ | $u'$ | $u' - u$ |
| 0° | 0° | 0° | 0° | 0° | 0° | 0° |
| 10 | 35° 12′ | 25° 12′ | 27° 53′ | 17° 53′ | 19° 25′ | 9° 25′ |
| 20 | 55 31 | 35 31 | 47 31 | 27 31 | 36 3 | 16 3 |
| **26° 34′** | **63 26** | **36 52** | — | — | — | — |
| 30 — | 66 35 | 36 35 | **60°** | **30°** | 49 6 | 19 6 |
| 35 16 | — | — | — | — | **54 44** | **19 28** |
| 40° | 73 25 | 33 25 | 68 20 | 28 20 | 59 12 | 19 12 |
| 45 | 75 58 | 30 58 | 71 34 | 26 34 | 63 26 | 18 26 |
| 50 | 78 9 | 28 9 | 74 22 | 24 22 | 67 14 | 17 14 |
| 60 | 81 47 | 21 47 | 79 6 | 19 6 | 73 54 | 13 54 |
| 70 | 84 48 | 14 48 | 83 5 | 13 5 | 79 41 | 9 41 |
| 80 | 87 28 | 7 28 | 86 38 | 6 38 | 84 58 | 4 58 |
| 90 | 90° | 0° | 90° | 0° | 90° | 0° |
| $90° - u$ | $90° - u'$ | $u - u'$ | $90° - u'$ | $u - u'$ | $90° - u'$ | $u - u'$ |
| | $p = 1/4$ | | $p = 1/3$ | | $p = 1/2$ | |

Ein emmetropes Auge wird beim Sehen durch eine Cylinderlinse gewöhnlich accommodiren für die Entfernung des Objectes. Es sieht dann scharf nur die Linien, welche senkrecht zur Cylinderaxe stehen, und von diesen die Enden noch verschwommen. Alle anderen Linien sieht man unscharf, jedoch nicht in dem Maasse, dass die oben beschriebenen Erscheinungen undeutlich würden. Nur wenn $a - b$ klein ist, kann eine schmale, der Axe parallele Linie fast unsichtbar oder scheinbar in einige parallele Striche aufgelöst sein. Durch ein Fernrohr, dessen Objectiv eine sehr weite Pupille darstellt, sieht man die Linien zu breiten Parallelogrammen ausgedehnt. Ganz scharf sieht man die Bilder, wenn das Auge oder das Fernrohr astigmatisch gemacht ist, bei einem Betrag von

$$\frac{1}{a - b} - \frac{1}{o + a} \text{ Dioptrien.}$$

Man benutzt hierzu eine passende Cylinderlinse, die, mit ihrer Axe parallel der Axe der Versuchslinse, unmittelbar vor dem Auge angebracht ist. Bei der Versuchsanordnung 2 muss es eine concave Cylinderlinse sein. Durch eine convex-sphärische Linse mit vorgehaltener Cylinderlinse kann man die Erschei-

nungen 1 bis 4 auch sehr deutlich auf einen Schirm projectiren. Als Correctionslinse ist hierbei sehr bequem die Stokes'sche Linse (vgl. p. 790) von variablem Astigmatismus.

Viel leichter und ansprechender ist jedoch folgende *Nachahmung* der Erscheinungen. Von einem Punkte $O$, z. B. dem Brennpunkte einer Sammellinse hinter dem Heliostat, gehe ein Lichtkegel aus. In diesen bringt man die Cylinderlinse, welche die Strahlen in einer Brennlinie $B$ vereinigt. Hinter dieser Linse steht ein Schirm $S$. Ein dünner Stab $A$ wird zwischen $B$ und $S$ gehalten und wirft seinen Schatten auf den Schirm. Die Strahlen, welche an der Cylinderlinse vorbeigehen, geben einen Schatten, welcher die Stellung der Linie $LO$ in Figg. 1 und 3 bezeichnet. Die Strahlen, welche durch die Linse gehen, verursachen einen Schatten, übereinstimmend mit $LB$ in jenen Figuren.

Ist $SA = a$, $SB = b$ und $SO = -o$, so gilt auch hier die Formel (2)

$$p = \frac{\frac{1}{o} + \frac{1}{a}}{\frac{1}{b} - \frac{1}{a}}.$$

Die früher genannten Fälle von $p$ lassen sich hierbei alle noch auf mehr als eine Weise in Schattenbildern nachahmen. So kann bei einer convexen Cylinderlinse $B$ auch virtuell sein und vor $O$ liegen; $O$ kann auch hinter $B$ liegen. Wenn $O$ hinter $S$ liegt, ist $SO = +o$ zu rechnen.

Endlich kann der Schirm in verschiedenen Entfernungen aufgestellt sein.

Mit einer concaven Cylinderlinse fällt $B$ zwischen $O$ und der Linse und ist immer $-p > 1$.

Auch die, infolge der sphärischen Aberration, eigentümlich gekrümmten Bilder von grossen Cylinderlinsen und schief gestellten sphärischen Linsen (vgl. unten Abschn. VI und VIII und Fig. 8) lassen sich auf diese Weise vortrefflich *nachahmen.* Die Krümmung der Bildlinien und die Trennung der Bildstücken von IV und V in Fig. 8 sind bei den Schattenbildern sogar noch deutlicher als bei den subjectiven Bildern. Man halte den Stab in der Nähe der verticalen Brennlinie.

### V. Construction der Linsenformeln.

Für die Construction der Linsenformel

$$\frac{1}{o} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f}$$

zeichnet man drei Axen, welche sich unter Winkeln von schneiden (Fig. 5). An der mittleren, verticalen Axe we

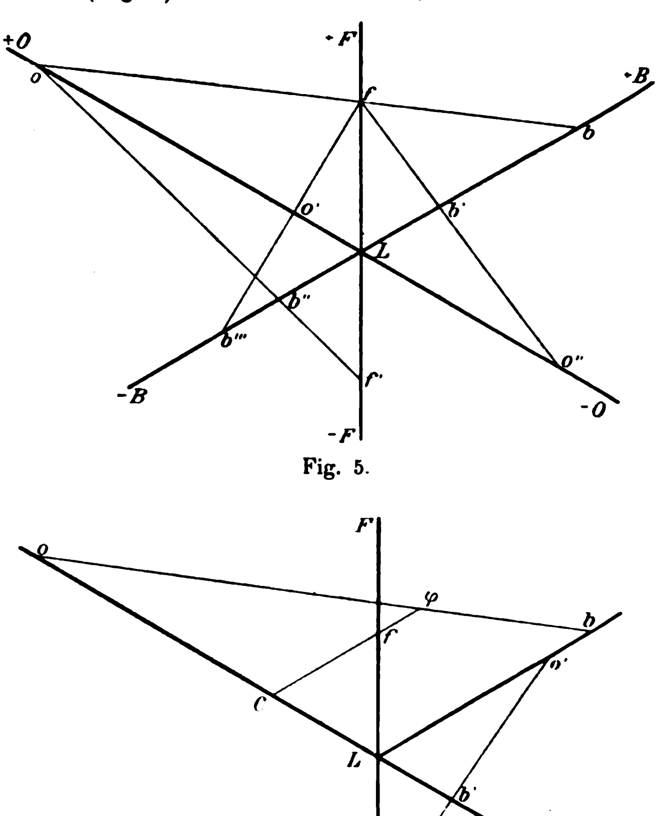



Fig. 5.

Fig. 6.

die Brennweiten gemessen, an der linken Axe die Distanz Object zur Linse, an der rechten Axe die Distanz vom

zur Linse. Sind $Lo$, $Lf$ und $Lb$ gleich den zusammengehörenden $o$, $f$ und $b$, so ist $ofb$ eine Gerade. Wenn $o$, $b$ oder $f$ negativ sind, werden sie an der unteren Seite von $L$ aus gemessen. So ist mit $fo'b'''$ das virtuelle Bild einer convexen Linse construirt, mit $ob''f''$ das virtuelle Bild einer concaven Linse, mit $fb'o''$ der Fall, dass die auffallenden Strahlen schon convergirend waren. Wenn eine der drei Grössen unendlich ist, werden die anderen zwei sich gleich. Sonst ist die in der Figur mittlere die kleinste. Die Bildvergrösserung ist gleich dem Verhältnis $Lb:Lo$.

Wenn die Linse oder die brechende Oberfläche zu beiden Seiten durch verschiedene Medien begrenzt wird, giebt es zwei Brennweiten und es gilt die Formel

$$\frac{f}{o} + \frac{\varphi}{b} = 1.$$

Für diese giebt Fig. 6 die Construction:

$$LC = Lf = Cf = f \quad \text{und} \quad C\varphi = \varphi.$$

Die Abstände werden gerechnet von den Hauptpunkten der Linse ab. Es ist $\varphi = n.f$, und die Bildvergrösserung $b/o.n$. Um letztere zu construiren, muss also wieder eine Gerade von $o$ über $f$ gezogen werden.

Der Beweis für diese Construction ist einfach. In Fig. 6 hat man:

$$\frac{C\varphi}{Lb} = \frac{Co}{Lo} \quad \text{oder} \quad \frac{\varphi}{b} = \frac{o-f}{o} = 1 - \frac{f}{o}.$$

Für eine zweite Linse oder eine zweite brechende Oberfläche $d$ hinter der ersteren wird $Lb - d$ die negative Objectdistanz für die zweite Construction. Sind in Fig. 6 $Cf$ und $C\varphi$ die Brennweiten der Cornea, $bo'$ die Distanz des ersten Hauptpunktes der Augenlinse hinter der Cornea und $Lf'$ die Brennweite der (schematischen) Linse in den Augenflüssigkeiten, so ist $Lb'$ der Abstand des Bildes zum zweiten Hauptpunkte der Linse. Die Maasse sind in der Fig. 6 nicht eingehalten; nach Helmholtz ist $f = 23{,}266$, $\varphi = 31{,}095$ mm, und für $Lo = 152{,}46$ ist $bo' = 5{,}189$, $Lf' = 39{,}073$ und $Lb' = 17{,}443$ mm. Der zweite

Hauptpunkt liegt 5,376 und das Bild also 22,819 mm hinter der Cornea. Diese Constructionen sind leicht auszudehnen auf verschiedene analoge Formeln. Fig. 5 bezieht sich auch

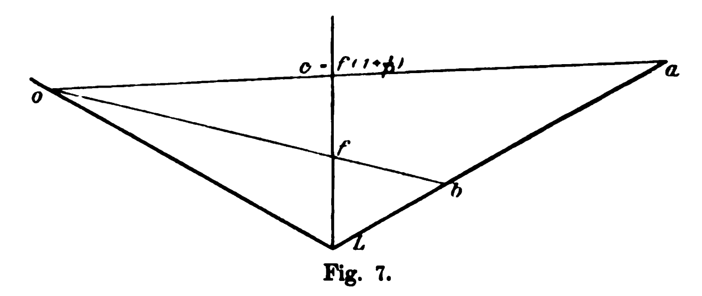



Fig. 7.

auf sphärische Spiegel.[1]) Fig. 7 giebt die Construction für $p$ aus Formel (2). Denn es ist

$$\frac{1}{Lc} = \frac{1}{o} + \frac{1}{a} = \frac{1}{f\left(1 + \frac{1}{p}\right)},$$

und also

$$p = \frac{Lf}{cf}.$$

$p$ ist negativ, wenn $f$ und $c$ zu verschiedenen Seiten von $L$ liegen.

### VI. Sphärische Aberration.

In § IV sind die Linsendicke und die Farbenzerstreuung vernachlässigt. Es ist wohl überflüssig, auf diese zwei Umstände näher einzugehen. Dagegen verdient die sphärische Aberration eine kurze Besprechung. Ich benutzte zu meinen Versuchen eine planconvexe Cylinderlinse von 60 mm Axenhöhe und 106 mm Breite. Für parallele Strahlen, die senkrecht auf die ebene Seite fallen, ist die Brennweite der centralen Strahlen 28 cm = $f$ und die der äussersten Randstrahlen

1) Ich benutze diese Constructionen seit 1878 bei meinen Vorlesungen. Für Spiegel ist vielleicht anschaulicher eine horizontale Linie, worauf zwei Verticale, gleich $o$ und $f$, errichtet werden. Man zieht eine Gerade über die Enden von $o$ und $f$, und wo diese die horizontale Linie schneidet, errichtet man eine dritte Verticale. Zuletzt zieht man eine Gerade aus dem Fusspunkt von $o$ über das Ende von $f$; diese Gerade schneidet von der dritten Verticale ein Stück ab in Grösse und Richtung = $b$.

**23,5 cm** $= f_1$. Als Object nehme man einen Stab, der 10° bis 30° schief gestellt ist, oder besser eine auf Papier gezogene Linie mit zwei kurzen Querstrichen (schwarz und rot) nahe an ihrem Ende, Fig. 8, I. Ist nun $o > f$ und $a > b$, so ist das ganze Bild reell. Allein für die Randstrahlen ist $f_1$ kleiner, darum auch $p$ und $u'$ kleiner [vgl. (2)] als für die centralen Strahlen. Das Bild der geraden Objectlinie (I) erscheint hierdurch an den Rändern der Linse gekrümmt nach der Verticale zu (II).

Ist $a < b_1$ oder $o < f_1$ (Versuchsanordnungen 2 und 3), so werden für die Randstrahlen $-p$ und $u'$ grösser als für die centralen Strahlen; das Bild (Fig. 8, III) ist an den Rändern gekrümmt nach der Horizontale zu.

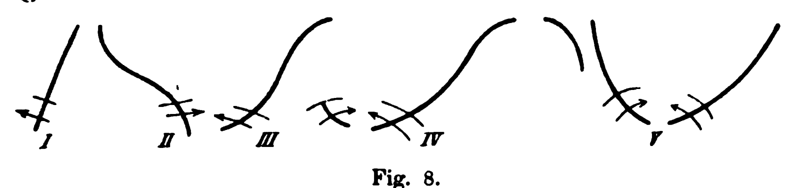



Fig. 8.

Ist für die Randstrahlen $o > f_1$ und $a > b$, dagegen für die centralen Strahlen entweder $o < f$ oder $a < b$, so ist der mittlere Teil des Bildes virtuell, während der Rand der Linse reelle Bilder giebt. Das Bild hat dann die Form IV. Man findet leicht eine Stellung, wobei virtuelles und reelles Bild einander nicht berühren. Sonst gehen sie, und oft auch die Bilder der Querlinien, mit stetiger Krümmung ineinander über. $p$ ist für die Mitte des Bildes negativ, in den Krümmungen unendlich und an den Rändern positiv.

Die Bilder II und III sind immer unabgebrochen und stetig gekrümmt.

Die cylindrischen Brillengläser von 2 cm Breite zeigen von dieser sphärischen Aberration nur eine Spur.

### VII. Astigmatische Linsen.

Die einfache Cylinderlinse hat für Strahlen in einer Ebene senkrecht zur geometrischen Axe eine Brennweite $f = r/(n-1)$, in einer auf die erstere senkrechte Ebene eine Brennweite $f' = \infty$. Eine *astigmatische Linse* hat in den zwei Focalebenen verschiedene, aber endliche Brennweiten. Es sei die Fo-

ebene mit der längsten Brennweite $f'$ vertical; in der anderen, horizontalen Focalebene sei die Brennweite $f$. So entstehen die Bilder in den beiden Ebenen an verschiedenen Stellen, die bestimmt sind durch die Gleichungen

$$\frac{1}{o} + \frac{1}{b'} = \frac{1}{f'} \quad \text{und} \quad \frac{1}{o} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f}.$$

Durch eine Betrachtung analog mit der in § IV erhalten wir:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} -p = \dfrac{b}{b'} \cdot \dfrac{a - b'}{a - b} \quad \text{oder} \quad p = \dfrac{\dfrac{1}{a} - \dfrac{1}{b'}}{\dfrac{1}{b} - \dfrac{1}{a}} = \dfrac{\dfrac{1}{o} + \dfrac{1}{a} - \dfrac{1}{f'}}{\dfrac{1}{f} - \left(\dfrac{1}{o} + \dfrac{1}{a}\right)} \\ \qquad\qquad\qquad \text{und} \quad \operatorname{tg} u' = p \, . \operatorname{tg} u. \end{array} \right.$$

Die subjectiven Bilder der astigmatischen Linse werden also denen der einfachen Cylinderlinse sehr ähnlich sein. Für $f' = \infty$ ist $-b' = o$, und geht die Formel (4) in (2) über.

Ist $f$ *positiv*, $f'$ *negativ*, also auch $b'$ negativ, so zeigt die Linse genau die in Abschn. III unter 1., 2., 3. und 5. beschriebenen Erscheinungen. Für die Berechnung hat man in (2) nur $-b'$ statt $o$ zu setzen. Sind $f$ und $f'$ *beide negativ*, $-f' > -f$, so ist $-p < 1$ und die astigmatische Linse zeigt die Erscheinung der concaven Cylinderlinse: bei Drehung pendelt das Bild wie unter 4. beschrieben ist. Sind $f$ und $f'$ beide *positiv*, $f' > f$, so muss man drei Fälle unterscheiden. Wenn *kein* reelles Bild vor dem Auge zustande kommt, also wenn $o > f'$ und $a < b$, oder wenn $o < f$, oder wenn $f' > o > f$ und $a < b$, ist $-p > 1$, und zeigt sich die Erscheinung 2 oder 3.

Wenn *ein* reelles Bild zustande kommt, also wenn $o > f'$ und $b' > a > b$, oder wenn $f' > o > f$ und $a > b$, ist $p$ positiv und die Erscheinungen sind wie bei 1.

Wenn *beide* reelle Bilder vor dem Auge liegen, also wenn $o > f'$ und $a > b'$, ist $-p < 1$, Erscheinung 4.

$-p = 1$, wenn $o = 0$, oder $a = 0$, vgl. p. 777 u. 779

$+p = 1$, wenn $1/b + 1/b' = 2/a$; z. B. für reelle Bilder, wenn das Auge an die Stelle der kleinsten Verzerrung des tetraedrischen Büschels gebracht wird.

$p = \infty$, wenn $a = b$. Ein Objectpunkt giebt als Bild eine Linie senkrecht zur Focalebene $f'$. Erscheinung 5.

$p = 0$, wenn $a = b'$. Die Bildlinie ist senkrecht zur Focalebene $f$.

Alle diese Erscheinungen lassen sich leicht beobachten mit zwei aufeinander gelegten Brillengläsern, entweder ein sphärisches und ein cylindrisches, oder zwei cylindrische mit gekreuzten Axen.

Fig. 9 giebt eine Construction für $b$, $b'$ und $p$, wenn $o$, $a$, $f$ und $f'$ gegeben sind. $p = LZ/LN$, und negativ, wenn $Z$ und $N$ an derselben Seite von $L$ liegen. In der Fig. 9 sind $b$ und $b'$ positiv, $p$ negativ.

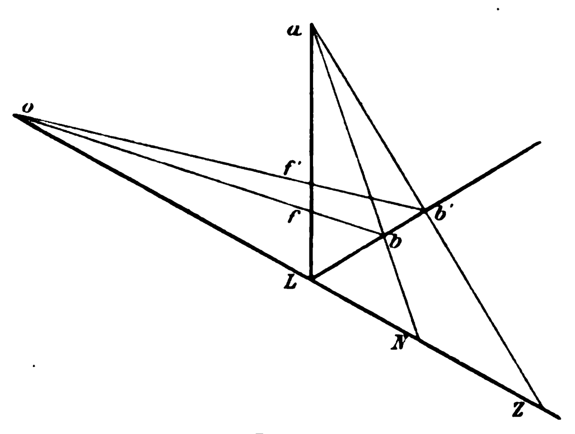



Fig. 9.

Wir werden jetzt angeben, wie man bei einer gegebenen astigmatischen Linse die Lage der beiden Focalebenen und deren Brennweiten berechnen kann.

Durch Brechung im Scheitel von Rotationsflächen entsteht Astigmatismus nur bei *schiefem* Einfall des Strahlenbüschels. Alle anderen brechenden Oberflächen zeigen ihn schon bei *normaler* Incidenz. Die Krümmung dieser Oberflächen sei in der schwächsten Focalebene $s$, in der stärksten $s + c$. So ist in einer Zwischenebene durch die Normale, welche mit der schwächsten Focalebene einen Winkel $\alpha$ bildet, die Krümmung $s + c \sin^2 \alpha$. Ist die andere Oberfläche der Linse plan, so sind die Hauptbrennweiten

$$\frac{1}{(n-1)s} = \frac{1}{D_1} \quad \text{und} \quad \frac{1}{(n-1)(s+c)} = \frac{1}{D_2}.$$

Für eine Zwischenebene giebt es keinen Brennpunkt, weil die gebrochenen Strahlen aus der Einfallsebene abw

werden, und zwar für Strahlen rechts und links von der Normale nach verschiedenen Seiten.[1])

Ganz dieselben Formeln gelten für eine Linse, deren eine Oberfläche sphärisch $= s$, die andere cylindrisch $= c$ gekrümmt ist, oder für eine sphärische und eine cylindrische Linse, die aufeinander gelegt sind. Verwickelter sind die Verhältnisse für zwei cylindrische Oberflächen, deren Axen einen Winkel $g$ machen (*bicylindrische Linse*).[2])

*Zwei astigmatische Systeme von Linsen sind gleichwertig, wenn für die zwei Focalebenen die Summe der Krümmungen bei beiden Systemen die gleiche ist.* Dieses Theorem gilt natürlich nur, wenn man die Dicken der Linsen und ihre Abstände vernachlässigen darf, die Linsen von gleichem Brechungsindex und von gleichem Medium umgeben sind, und man nur enge Strahlenbüschel benutzt. Die beiden Linsensysteme haben dann gleiche Brennlinien.

Die Krümmungen der Oberflächen der bicylindrischen Linse seien $c_1$ und $c_2$, ihre dioptrischen Stärken $D_1 = (n-1).c_1$ und $D_2 = (n-1).c_2$. In einer Normalebene, welche mit der ersten Cylinderaxe einen Winkel $\alpha$ bildet, ist also die Summe der Krümmungen

$$S = c_1 . \sin^2 \alpha + c_2 . \sin^2 (\alpha - g). \tag{5}$$

Sei $\beta$ der Wert von $\alpha$, wofür $s$ ein Maximum oder Minimum ist, so wird

---

1) Ein Modell der astigmatischen Strahlenbüschel erhält man mit zwei Brettchen, die parallel auf den Enden eines Stabes von 70 cm Länge befestigt werden. Das eine Brettchen hat 36 feine Löcher in einem Kreis von 10 cm Radius. Das andere ebenso 36 Löcher in derselben Höhe als die des Kreises, aber horizontal dreimal so dicht bei einander, damit sie eine Ellipse von 20 und $6^2/_3$ cm Axenlänge bilden. Dann zieht man 36 Fäden kreuzweise vom Kreis zur Ellipse. Die horizontale Brennlinie wird $6^2/_3$ cm lang, die verticale 10 cm; sie liegen 35 und $52^1/_2$ cm hinter dem Kreis, und die Stelle der kleinsten Verzerrung 42 cm. Aus dünnem Holze schneidet man die Durchschnitte des Büschels (Ellipsen und Kreis) und steckt sie auf einen Stab daneben. Schliesslich kann man noch vorn am Kreis zwei unter sich senkrechte Kreissegmente von 9 und 13 cm Radius anbringen.

2) Donders u. F. E. Reusch gaben diesen Namen nur Linsen, für welche $g = 90^\circ$.

(6) $$\operatorname{tg} 2\beta = \frac{c_2 \cdot \sin 2g}{c_1 + c_2 \cdot \cos 2g}$$
und

(7) $$\gamma = \sqrt{c_1^2 + c_2^2 + 2\, c_1 \cdot c_2 \cdot \cos 2g} = c_1 \cos 2\beta + c_2 \cdot \cos(2\beta - 2g),$$
also

(8) $$S = \tfrac{1}{2}(c_1 + c_2 - \gamma) + \gamma \cdot \sin^2(\alpha - \beta).$$

Die bicylindrische Linse ist also gleichwertig mit einer sphärischen Oberfläche von der Krümmung $\frac{1}{2}(c_1 + c_2 - \gamma)$ und einer cylindrischen von der Krümmung $\gamma$, deren Axe einen Winkel $\beta$ mit der des Cylinders $c_1$ macht. Statt $c_1$ und $c_2$ kann man in (5) bis (8) auch $D_1$ und $D_2$ schreiben, und erhält dann für die Stärke der Linse in Dioptrien für die beiden Focalebenen $\frac{1}{2}(D_1 + D_2 - \gamma)$ und $\frac{1}{2}(D_1 + D_2 + \gamma)$.

Construirt man ein Parallelogramm mit den Seiten $c_1$ und $c_2$ und dem eingeschlossenen Winkel $2g$, so ist die Diagonale gleich $\gamma$ und ihr Winkel mit der Seite $c_1$ gleich $2\beta$. Ist $c_2$ concav (negativ), so muss der Winkel des Parallelogramms $180^0 - 2g$ sein.

Ist $g = 90^0$, so ist $\gamma = c_2 - c_1$ und $\beta = 0^0$ oder $90^0$, also

(9) $$S = c_1 + (c_2 - c_1) \cdot \cos^2\alpha = c_2 - (c_2 - c_1) \cdot \sin^2\alpha.$$

Ist $g = 90^0$ *und* $c_1 = c_2$, so wirkt die bicylindrische Linse wie eine einfache sphärische Linse von der Stärke $(n-1) \cdot c_1$ Dioptrien. Solche Linsen werden von Uhrmachern als Lupen, und als Lesegläser benutzt. In der Richtung von der Axe der nach dem Auge gekehrten Cylinderfläche ist das ebene Bildfeld ausgedehnter als bei einer gleichstarken sphärischen Linse; in der Richtung der anderen Axe ist es kleiner. Das brauchbare Gesichtsfeld ist also eine Ellipse.

Ist $c_1 = -c_2$, so wird $\beta = \frac{1}{2}g - 45^0$ und $\gamma = 2\, c_1 \sin g$, also

(10) $$S = -\, c_1 \cdot \sin g + 2\, c_1 \cdot \sin g \cdot \sin^2(45^0 - \tfrac{1}{2}g + \alpha).$$

Dies ist die *Linse von* Stokes.[1]) Sie ist gleichwertig mit einer concav-sphärischen Linse von $(n-1) \cdot c_1 \cdot \sin g$ Dioptrien und

1) G. G. Stokes, Report British Association 1849. p. 10. Den Namen „astigmatic lens" gab Stokes dieser Combination im besonderen, wenn $g = 90^0$; $(n-1) \cdot c_1$ nennt er ihre Stärke und eine Linie parallel zur Axe der convexen Cylinderfläche ihr „astigmatic axis".

Die betreffende Bemerkung von R. S. Heath, Lehrbuch der Geometrischen Optik p. 194, Berlin 1894, ist also nicht richtig.

einer Cylinderlinse von $+2(n-1).c_1.\sin g$ Dioptrien, deren Axe einen Winkel von 45° mit der Halbirungslinie der zwei Cylinderaxen macht. Sie wirkt also in der einen Focalebene wie eine concave Cylinderlinse und in der anderen wie eine gleichstarke convexe Cylinderlinse.

Man legt eine planconvexe und eine gleichstarke planconcave Cylinderlinse aufeinander. Bei parallelen Axen ist diese Combination ohne Wirkung. Dreht man die beiden Linsen in entgegengesetzter Richtung, jede um einen Winkel $\frac{1}{2}g$, so erhält man eine Stokes'sche Linse von veränderlicher Kraft und mit den Focalebenen 45° von der Halbirungslinie des Axenwinkels entfernt.

Ist endlich $c_1 = c_2$, so wird $\beta = \frac{1}{2}g$ und $\gamma = 2c_1.\cos g$, also

$$S = c_1(1-\cos g) + 2c_1.\cos g.\sin^2(\alpha - \tfrac{1}{2}g). \tag{11}$$

Diese symmetrische bicylindrische Linse hat also in den beiden Focalebenen die Stärken $2D_1.\sin^2\frac{1}{2}g$ und $2D_1.\cos^2\frac{1}{2}g$.

### VIII. Schiefe sphärische Linsen.

Eine gewöhnliche sphärische Linse zeigt astigmatische Brechung, wenn sie schief zum Hauptstrahl steht. Dreht man eine Linse von $D$ Dioptrien einen Winkel $i$ um eine Axe senkrecht zur optischen Axe, so erlangt sie in der Ebene durch die optische Axe und die Drehungsaxe eine Stärke von $D_1$ und in der hierauf senkrechten Ebene die Stärke $D_2$.

$$\text{(12)}\qquad \begin{cases} D_1 = D.\dfrac{n.\cos r - \cos i}{n-1} = D\dfrac{\sin(i-r)}{\sin i - \sin r}, \\ D_2 = D_1.\sec^2 i, \qquad \sin i = n \sin r. \end{cases}$$

Diese Formeln gelten nur für dünne Linsen, für dicke ist der Astigmatismus $D_2 - D_1$ etwas kleiner, die Periskopie also besser.[1]) Die vordere Brennlinie ist parallel der Drehungsaxe, die hintere (am meisten von der Linse entfernte) steht senkrecht zur Drehungsaxe. Ein Kreis vom Radius $n/(n+1)D_1$, dessen Mittelpunkt auf der optischen Axe $1/(n+1)D_1$ hinter der Linse liegt, ist der geometrische Ort für die Brennpunkte der Strahlenbüschel in einer Ebene durch die Drehungsaxe, deren Brennweite $= 1/D_1$.

1) Vgl. die ausführlichen Abhandlungen von L. Hermann, Pflüger's Archiv 18. p. 443. 1878; 20. p. 370. 1879; 27. p. 291. 1882.

In der folgenden Tabelle sind einige Werte von $D_1$ und $D_2$ für $n = 1,5$ und $n = 1,6$ zusammengestellt.

| $i$ | $n = 1,5$ | | | $n = 1,6$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $D_1$ | $D_2$ | Astigm. | $D_1$ | $D_2$ | Astigm. |
| 0 | 1 $D$ | 1 $D$ | 0 | 1 $D$ | 1 $D$ | 0 |
| 10° | 1,01 „ | 1,04 „ | 0,03 D. | 1,01 „ | 1,04 „ | 0,03 D. |
| 20 | 1,04 „ | 1,18 „ | 0,14 „ | 1,04 „ | 1,18 „ | 0,14 „ |
| 30 | 1,10 „ | 1,46 „ | 0,37 „ | 1,09 „ | 1,45 „ | 0,36 „ |
| 40 | 1,18 „ | 2,01 „ | 0,83 „ | 1,17 „ | 1,99 „ | 0,82 „ |
| 45 | 1,23 „ | 2,46 „ | 1,23 „ | 1,21 „ | 2,43 „ | 1,21 „ |
| 50 | 1,29 „ | 3,13 „ | 1,84 „ | 1,27 „ | 3,07 „ | 1,80 „ |
| 60 | 1,45 „ | 5,80 „ | 4,35 „ | 1,41 „ | 5,64 „ | 4,23 „ |
| 70 | 1,65 „ | 14,1 „ | 12,5 „ | 1,59 „ | 13,6 „ | 12,0 „ |

Die subjectiven Bilder der schiefen sphärischen Linse sind denen der astigmatischen Linse (oben, p. 786) ganz gleich und lassen sich ebenso leicht beobachten. Die sphärische Aberration (vgl. oben p. 785, Fig. 8) bringt jedoch eine eigentümliche Erscheinung. Man nehme eine grosse convex-sphärische Linse (die meine hatte einen Durchmesser von 11 cm und $D = 2$ Dioptrien) und drehe sie etwa 45° um eine verticale Axe mit der linken Seite nach dem Auge hin. Dann findet man leicht eine Objectdistanz, wobei für die linke (vom Object am meisten entfernte) Seite der Linse $p$ positiv ist (das reelle Bild vor dem Auge) und für die rechte Seite $p$ negativ ist (das Bild virtuell oder hinter dem Auge). Man erhält dann von der Objectlinie I (Fig. 8) die zwei Bilder V, entweder ganz getrennt oder stetig gekrümmt ineinander übergehend, die Querstriche sowohl wie die Hauptlinien. Ein geradliniges Object giebt also ein $\vee$ förmiges Bild.

Neigt man eine Cylinderlinse von $D$ Dioptrien so, dass ihre geometrische Axe einen Winkel von $90° - i$ mit dem Hauptstrahl bildet, so wird ihre Stärke $= D_1$. Dreht man die Cylinderlinse um ihre geometrische Axe, so wird ihre Stärke gleich $D_2$. In der Focalebene durch die Axe bleibt $f' = \infty$.

Durch Combination dieser Ausdrücke für die schiefen sphärischen und cylindrischen Linsen erhält man für die Brenn-

weiten einer astigmatischen Linse, die im Winkel $i$ um eine Axe in ihrer schwächsten Focalebene gedreht ist ($f'' > f$):

$$(13) \qquad f'' \frac{n-1}{n\cos r - \cos i} \quad \text{und} \quad f \frac{(n-1)\cos^2 i}{n\cos r - \cos i}$$

und um eine Axe in der anderen Focalebene:

$$(14) \qquad f'' \frac{(n-1)\cos^2 i}{n\cos r - \cos i} \quad \text{und} \quad f \frac{n-1}{n\cos r - \cos i}.$$

In letzterem Falle kann die schiefe astigmatische Linse stigmatisch werden.

### IX. Cylindrische Spiegel.

Cylindrische Spiegel geben durch Reflexion ganz gleichartige Erscheinungen wie Cylinderlinsen durch Brechung. Die Formel (2) p. 776 gilt auch hier, $a$ und $o$ immer positiv zu nehmen und $b$ negativ für virtuelle Bilder. Die gewöhnlichen cylindrischen Spiegel für Anamorphosen haben für unsere Erscheinungen einen zu kleinen Radius. Ich benutzte plancylindrische Brillengläser von 1—2 Dioptrien, die als Spiegel Brennweiten von 12—25 cm besitzen. Man sieht hierbei allerdings ein zweites Bild durch die Reflexion an der ebenen Hinterfläche. Dieses lässt sich lichtschwach machen, indem die gereinigte (entfettete) Hinterfläche mit Tusche geschwärzt wird.

Utrecht, Mai 1901.

(Eingegangen 24. Mai 1901.)

## 4. *Bemerkungen über das Ohm'sche Gesetz; von J. Stark.*

Die vorliegende Mitteilung soll eine Ergänzung und Fortsetzung einer Abhandlung[1]) sein, die jüngst in diesen Annalen veröffentlicht wurde. Sie soll einmal Missverständnissen vorbeugen, indem sie den Unterschied zwischen einer wahren und einer scheinbaren Abweichung vom Ohm'schen Gesetz auseinandersetzt, ferner indem sie die Bezeichnung „elektromotorische Kraft" bespricht. Sodann soll sie eine Formel geben für die Grenze der Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes.

### I. Inhalt und Formen des Ohm'schen Gesetzes.

1. *Die Ohm'schen Differentialgesetze.* — Der Grundgedanke des Ohm'schen Gesetzes im Sinne der Ionentheorie ist der Satz, dass die Stromstärke und darum auch die Geschwindigkeit der wandernden Ionen in einem Querschnitt proportional ist der örtlichen auf die Ionen wirkenden Kraft. Eine Kraft, welche durch Bewegung von Ionen einen elektrischeu Strom erzeugt, heisse elektrische Triebkraft.

$J_p$ positive, $J_n$ negative, $J_g$ gesamte Stromdichte; $X_p$ elektrische Triebkraft auf die positiven, $X_n$ auf die negativen Ionen; $n_p$ positive, $n_n$ negative Ionisation (Zahl der freien Ionen in der Volumeneinheit); $V_p$ positive, $V_n$ negative Ionengeschwindigkeit; $v_p$ positive, $v_n$ negative specifische Ionengeschwindigkeit (Beweglichkeit); $\varepsilon$ Ladung des Ions; $\lambda = \varepsilon . (n_p . v_p + n_n . v_n)$ Leitfähigkeit.

Bei Einführung dieser Bezeichnungen besitzt das Ohm'sche Gesetz für den stationären Strom folgende Form:

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} J_p &= n_p . \varepsilon . V_p = n_p . \varepsilon . v_p . X_p , \\ J_n &= n_n . \varepsilon . V_n = n_n . \varepsilon . v_n . X_n , \\ J_g &= J_p + J_n . \end{aligned} \right.$$

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **5.** p. 89. 1901.

Die elektrische Triebkraft $X$ lässt sich zerlegen in zwei Teile. Der eine Teil rührt her von der Verteilung elektrischer Spannung $V$, er ist gleich dem negativ gesetzten Spannungsgefälle $(-dV/dx)$, er ist für die positiven und die negativen Ionen gleich gross. Der andere Teil rührt her von inneren elektrischen Triebkräften in dem betrachteten Querschnitt, die keine elektrische Spannung besitzen; er sei mit $E_{ip}$ bez. $E_{in}$ bezeichnet. Bei Einführung dieser Benennungen nehmen die obigen Gleichungen folgende Form an:

$$(2) \quad \begin{cases} J_p = - n_p \cdot \varepsilon \cdot v_p \left(\dfrac{dV}{dx} - E_{ip}\right), \\ J_n = - n_n \cdot \varepsilon \cdot v_n \left(\dfrac{dV}{dx} - E_{in}\right). \end{cases}$$

Sind $E_{ip}$ und $E_{in}$ einander gleich, so seien sie mit $E_i$ bezeichnet. Sind sie nicht gleich, so sei eine scheinbare gemeinsame innere elektrische Triebkraft $E_i$ eingeführt; es sei nämlich

$$E_i = \frac{1}{n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n} \cdot (n_p \cdot v_p \cdot E_{ip} + n_n \cdot v_n \cdot E_{in}).$$

Bei Einführung dieser gemeinsamen inneren elektrischen Triebkraft erhält man für den Ohm'schen Gesamtstrom folgenden Ausdruck:

$$(3) \quad J_g = J_p + J_n = - \varepsilon \cdot (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n) \cdot \left(\frac{dV}{dx} - E_i\right),$$

$$(4) \quad J_g = - \lambda \cdot \left(\frac{dV}{dx} - E_i\right).$$

Die im Vorstehenden gegebenen Formeln lassen sich passend als Ohm'sche Differentialgesetze bezeichnen; sie stellen nämlich die Stromstärke in einem bestimmten *Querschnitt* dar entsprechend der hier vorhandenen elektrischen Triebkraft, Ionisation und specifischen Ionengeschwindigkeit.

2. *Die Ohm'schen Integralgesetze.* — Um das Ohm'sche Gesetz für das *Leiterstück* $(x_2 - x_1 = l)$ zu erhalten, dividiren wir beide Seiten der Gleichung (4) mit $\lambda$, multipliciren mit $dx$ und integriren zwischen $x_1$ und $x_2$.

$$J_g \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\lambda} = - \int_{x_1}^{x_2} dV + \int_{x_1}^{x_2} E_i \cdot dx = (V_1 - V_2) + \int_{x_1}^{x_2} E_i \cdot dx.$$

Die Grösse

$$r = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\lambda}$$

stellt den Widerstand zwischen $x_1$ und $x_2$ dar; ist $\lambda$ räumlich constant, so ist in bekannter Weise

$$r = \frac{x_2 - x_1}{\lambda} = \frac{l}{\lambda};$$

für den Querschnitt $q$ gilt $r = (l/q \, . \, \lambda)$.

Die Grösse $(V_1 - V_2)$ ist die Spannungsdifferenz zwischen $x_1$ und $x_2$. Die Grösse

$$\int_{x_1}^{x_2} E_i \, . \, dx$$

stellt dar eine Arbeit, zu leisten von der inneren elektrischen Triebkraft $E_i$ an der Ladungseinheit, also eine in dem Leiterstück enthaltene potentielle Energie bezogen auf die Ladungseinheit; sie sei mit $\mathsf{E}_i$ bezeichnet und innere elektrische Triebenergie oder, wie es üblich ist, innere elektromotorische Kraft genannt.

Bei Einführung von $r$ und $\mathsf{E}_i$ erhält man:

$$J_g = \frac{(V_1 - V_2) + \mathsf{E}_i}{r} \, . \tag{5}$$

Dies ist die übliche allgemeine Form des Ohm'schen Gesetzes für ein Leiterstück. Ist in dem Leiterstück keine innere elektrische Triebkraft und darum auch keine innere elektrische Triebenergie oder elektromotorische Kraft enthalten, so wird noch einfacher

$$J_g = \frac{V_1 - V_2}{r} \, . \tag{6}$$

Ist in diesem Fall $r$ constant, so ist die Stromstärke proportional der Spannungsdifferenz (Klemmspannung, Elektrodenspannung).

Um das Ohm'sche Gesetz für den ganzen Stromkreis zu erhalten, hat man Gleichung (4) über den ganzen Stromkreis zu integriren. Man erhält

$$J_g = \frac{\Sigma \mathsf{E}_i}{\Sigma r} \, . \tag{7}$$

Die Grösse $\Sigma \mathsf{E}_i$ stellt die Summe aller in dem Kreis enthaltenen inneren elektromotorischen Kräfte (Triebenergieen) dar, $\Sigma r$ die Summe aller Widerstände.

3. *Die Bezeichnung „elektromotorische Kraft".* — Die Grösse $E_i$, die hier innere elektrische Triebkraft genannt wird, ist eine Kraft, welche Elektricität in Bewegung setzt. Man könnte sie darum sachgemäss innere elektromotorische Kraft nennen, und in diesem Sinne habe ich diese Bezeichnung in meiner eingangs citirten Abhandlung auch gebraucht. Doch ist diese meine Ausdrucksweise nicht glücklich und kann zu Verwechselungen Anlass geben. Unter elektromotorischer Kraft versteht man nämlich in der Regel die Grösse $\mathsf{E}_i$, die innere elektrische Triebenergie, wie sie oben genannt wurde. Freilich ist $\mathsf{E}_i$ gar keine Kraft, sondern eine Energie bezogen auf die Ladungseinheit; die Bezeichnung elektromotorische Kraft in diesem Sinne ist darum verfehlt und irreführend, aber sie hat sich einmal eingebürgert und deshalb muss sie beibehalten werden.

Nachdem die Bezeichnung elektromotorische Kraft, eigentlich der richtige Name für die Kraft $E_i$, einmal für die Energie $\mathsf{E}_i$ weggegeben ist, möchte man fast versucht sein, die Kraft $E_i$ innere elektrische Energie zu heissen. Doch sei sie innere elektrische Triebkraft genannt, solange kein besseres Wort dafür gefunden ist. Möge die Lautähnlichkeit von elektrischer Triebkraft und elektromotorischer Kraft gerade zum Nachdenken anregen über den sachlichen Unterschied der beiden Bezeichnungen.

4. *Scheinbare und wahre Abweichung vom Ohm'schen Gesetz.* — Wie man das Ohm'sche Gesetz für elektrolytische und metallische Leiter auf Grund der speciellen Form

$$J_g = \frac{V_1 - V_2}{r}$$

prüfte, so hat man es auch auf Grund derselben Form für durchströmte Gase geprüft und gefunden, dass für diese die Proportionalität zwischen Stromstärke und Elektrodenspannung in den meisten Fällen nicht vorhanden ist. Und auf diesen Befund hin sprach man dann von einer Ungültigkeit des Ohm'schen Gesetzes oder von Abweichungen von demselben in Gasen.

Dies ist zum mindesten ungenau und eine Folge unbewusster unberechtigter Voraussetzungen. Man nahm stillschweigend an, dass der Widerstand eines Gases unabhängig von der Stromstärke sei und dass sich bei Stromdurchgang keine inneren elektromotorischen Kräfte entwickeln. Dies darf man nicht thun. Man muss vielmehr von dem allgemeineren Gesetz

$$J_g = \frac{(V_1 - V_2) + \mathfrak{E}_i}{r}$$

ausgehen und $\mathfrak{E}_i$ sowohl wie $r$ als Functionen von $J_g$ zulassen. Die Versuche über die Beziehung zwischen Stromstärke und Elektrodenspannung allein können über die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes nicht entscheiden; man kann unter Berufung auf sie höchstens von einer scheinbaren Abweichung sprechen, indem man eben die Form des Ohm'schen Gesetzes schwankend lässt.

Wenn ich in der eingangs citirten Abhandlung von einer Abweichung vom Ohm'schen Gesetz sprach, so meinte ich nicht die hier charakterisirte scheinbare Abweichung, sondern eine wahre. Um die Abweichung vom Ohm'schen Gesetze klar definiren zu können, hat man auf dessen Differentialform zurückzugehen.

Der Grundgedanke des Ohm'schen Gesetzes ist der Satz, dass die Stromstärke und die Ionengeschwindigkeit in einem bestimmten Querschnitt proportional ist der örtlichen Triebkraft, unabhängig von der Kraft in den benachbarten Querschnitten, oder mit anderen Worten unabhängig von der räumlichen Variation der Triebkraft. Und „Ohm'sches Gesetz gilt nicht mehr" heisst: „der vorstehende Satz gilt nicht mehr". In diesem Sinne habe ich von einer Abweichung vom Ohm'schen Gesetz gesprochen.

## II. Gültigkeitsgrenze des Ohm'schen Gesetzes.

1. *Grenzformel.* — Es sei $l$ die freie Weglänge der Ionen im elektrischen Strome, $\mu$ ihre Masse. Innerhalb der Weglänge sei die Triebkraft $X$ räumlich constant. Die mittlere Geschwindigkeit sei wieder $v \, . \, X$ zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstössen; beim Zusammenstoss soll das Ion

den grössten Teil seiner Geschwindigkeit einbüssen, $2v.X$ ist dann die Endgeschwindigkeit vor dem Zusammenstoss. Wir nehmen ferner an, dass die Selbstinduction des Ions oder die Arbeit zur Schaffung seines magnetischen Feldes sehr klein sei, dass also die elektrische Arbeit an ihm sich vollständig in kinetische Energie verwandle. Diese Annahmen, die ja nicht genau der Wirklichkeit entsprechen, machen wir, um vorläufig wenigstens eine angenäherte Grenzformel für die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes zu erhalten.

Unter den gemachten Annahmen gilt:

$$\tfrac{1}{2}\mu(2\,v\,.\,X)^2 = \varepsilon\,.\,X\,.\,l \quad \text{oder} \quad l = 2\,\frac{\mu}{\varepsilon}\,.\,v^2\,.\,X.$$

Das Ohm'sche Gesetz gilt nur so lange genau, als die freie Weglänge der Ionen klein ist im Vergleich zur Länge des Leiterstückes ($\Delta x$), innerhalb dessen die Triebkraft um einen merklichen Betrag ($\Delta X$) sinkt. Es muss also sein:

$$l \Big/ \frac{\Delta x}{\Delta X} = l \cdot \frac{\Delta X}{\Delta x} < -k,$$

wo $k$ einen kleinen echten Bruch bedeutet.

Das Ohm'sche und das allgemeinere Strömungsgesetz haben einander natürlich allmählich abzulösen; wir wollen indes eine bestimmte Grenze zwischen ihnen festsetzen. Beträgt die Abweichung einer stationären elektrischen Strömung vom Ohm'schen Gesetz mehr als 1 Proc., so soll das Ohm'sche Gesetz nicht mehr gelten. Diese Forderung wird durch die Formel ausgedrückt:

$$l \cdot \frac{\Delta X}{\Delta x} < -\frac{1}{100}. \tag{8}$$

Bei Einführung des oben abgeleiteten Wertes für $l$ erhält man:

$$\frac{\Delta X}{\Delta x} < -\frac{1}{100} \cdot \frac{\varepsilon}{2\,\mu\,.\,v^2\,.\,X}. \tag{9}$$

Aus diesen Formeln ist folgendes zu entnehmen. Da wo die Kraft räumlich constant ist, gilt das Ohm'sche Gesetz immer. Bei räumlicher Variation der Kraft gilt es in einem desto grösseren Bereich, je grösser $\Delta X / \Delta x$, absolut genommen, nach der Grenzformel sein darf. Die Gültigkeit hängt in diesem Falle von der specifischen Geschwindigkeit und der Kraft ab; für kleine Werte der Kraft kann das Ohm'sche

Gesetz noch gelten, für grössere unter sonst gleichen Umständen nicht mehr. Auch kann es für einige Teile der Strömung nicht mehr gelten, während es für die übrigen gleichzeitig noch gilt.

2. *Gültigkeitsgrenze für gewöhnliche Leiter.* — Von Interesse ist die Frage, ob der Fall eintreten kann, dass das Ohm'sche Gesetz für gewöhnliche Leiter, Elektrolyte und Metalle, nicht mehr gilt. Diese Frage läuft darauf hinaus, den Wert von $\Delta X/\Delta x$ zu ermitteln, der gerade noch zulässig ist, wenn das Ohm'sche Gesetz noch gelten soll. Für Elektrolyte lässt sich diese Frage beantworten.

Die grösste specifische Ionengeschwindigkeit in einem Elektrolyt ist diejenige von Wasserstoff, sie beträgt für 1 Volt auf 1 cm $2,94 . 10^{-3}$, $\varepsilon/\mu$ ist $1,94 . 10^4$. Wir nehmen an, wir hätten eine ionisirte Wasserstoffverbindung, in welcher der Spannungsabfall 100 Volt auf 1 cm beträgt, was gewiss kaum mehr realisirbar ist; die Triebkraft $X$ sei identisch mit dem Spannungsgefälle, $X$ sei also 100.

Setzen wir diese Werte in die Grenzformel (9) ein, so erhalten wir:

$$\frac{\Delta X}{\Delta x} < - \frac{1}{100} \cdot \frac{1,94 . 10^4}{2 . 8,64 . 10^{-6} . 100} = - 1,1 . 10^5 .$$

Selbst also wenn in diesem für eine Abweichung am günstigsten Falle auf 1 cm die Kraft von 100 auf Null sinken würde, würde das Ohm'sche Gesetz doch noch gelten, oder mit anderen Worten in den flüssigen Elektrolyten sind Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz nicht zu verwirklichen.

Ob Abweichungen in Metallen sich realisiren lassen, können wir vorderhand nicht entscheiden, da wir für diese Leiter weder $\varepsilon/\mu$ noch $v$ genau kennen.

3. *Gültigkeitsgrenze für Gase.* — Es liegt nahe, specifische Ionengeschwindigkeiten in Gasen mit Hülfe der Angaben der kinetischen Gastheorie berechnen zu wollen. Dies ist aber nicht zulässig und würde sicherlich zu falschen, und zwar zu grossen Werten führen. Denn die kinetische Gastheorie gilt zwar für elektrisch neutrale Gasteilchen, aber nicht mehr für ionisirte Gase, aus folgendem Grunde. In nicht ionisirten Gasen sind die Kräfte zwischen den Gasteilchen klein, in ionisirten Gasen dagegen sind die Kräfte zwischen einem Ion und einem

benachbarten Teilchen (genauer ihr Potential in Bezug aufeinander) im Verhältnis zu der kinetischen Energie des einzelnen Teilchens nicht mehr klein. Diese Kräfte sind analog der Wechselwirkung zwischen einem geladenen Körper und einem Dielektricum oder einem zweiten geladenen Körper, je nachdem das benachbarte Teilchen ein neutrales Gasmolecül oder ein zweites Ion ist. Dies hat zwei wichtige Folgen; einmal sind die Wege der Ionen in Gasen nicht mehr aus geradlinigen, sondern aus krummlinigen Stücken zusammengesetzt; zweitens ist die mittlere freie Weglänge des Ions kleiner als diejenige eines entsprechenden neutralen Gasmolecüls. Die inneren Kräfte im Gase wirken bei der Bewegung eines Ions unter einer elektrischen Triebkraft gerade so, wie wenn das Ion durch fremde Massen belastet wäre. Aus alledem folgt, dass die Geschwindigkeit eines Ions in einem Gas unter einer bestimmten elektrischen Triebkraft kleiner ist als die Geschwindigkeit eines neutralen Gasmolecüles unter der gleichen Kraft.

Da wir also die Ionengeschwindigkeiten in Gasen nicht berechnen können, müssen wir für unseren Zweck die Werte benutzen, die bei Untersuchung der elektrischen Strömung in Gasen mehr oder weniger direct gefunden wurden. Diese Werte sind zwar kaum sehr genau, sie geben aber doch wohl die Grössenordnung. Für Wasserstoff von atmosphärischem Druck ergab sich im Durchschnitt (Rutherford, Townsend, Chattock) für das negative Ion 6,07 cm sec$^{-1}$ für 1 Volt auf 1 cm; $\varepsilon/\mu$ sei wieder $1{,}94 \, . \, 10^4$; $X$ sei gleich dem Spannungsgefälle und gleich 10, was für Gase wenig ist.

Damit dann für Wasserstoff von Atmosphärendruck das Ohm'sche Gesetz noch gilt, muss sein:

$$\frac{\Delta X}{\Delta x} < -\frac{1}{100} \cdot \frac{1{,}94 \, . \, 10^4}{2 \, . \, 6{,}07^2 \, . \, 10} = -0{,}26,$$

oder es darf auf 1 cm das Spannungsgefälle nicht um 0,26 von 10 sinken, oder auf 1 mm nicht um 0,026. Für die positiven Ionen und für andere Gase als Wasserstoff ergiebt sich der Grenzwert von $\Delta X / \Delta x$ von derselben Grössenordnung.

Nun aber lassen sich in durchströmten Gasen unmittelbar an den Elektroden weit grössere räumliche Aenderungen des Spannungsgefälles nachweisen. Wir kommen darum zu folgendem Schluss. Es ist möglich, dass in Gasen an Stellen grosser

räumlicher Variation der elektrischen Triebkraft schon bei Atmosphärendruck das Ohm'sche Gesetz nicht mehr gilt. Dies ist noch mehr der Fall in verdünnten Gasen; denn hier ist die freie Weglänge grösser; demgemäss wird nach der Formel:

$$l \cdot \frac{\Delta X}{\Delta x} < -\frac{1}{100}$$

der höchst zulässige Wert von $\Delta X / \Delta x$ noch kleiner.

Verdünnte Gase bieten in dieser Beziehung noch in einer anderen Hinsicht Interesse. Die Grenzformel (9) gilt sowohl für den Strom der positiven wie für den Strom der negativen Ionen. Bezeichnen wir die dem einen bez. dem anderen zugehörigen Grössen mit $p$ bez. mit $n$, so gilt:

$$\frac{\Delta X_p}{\Delta x} < -\frac{1}{100} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{\mu}\right)_p \cdot \frac{1}{2 v_p^2 X_p}$$

bez.

$$\frac{\Delta X_p}{\Delta x} < -\frac{1}{100} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{\mu}\right)_n \cdot \frac{1}{2 v_n^2 \cdot X_n} .$$

Zu beachten ist, dass $v$ die Grösse $\varepsilon / \mu$ als Factor enthält, sodass $\varepsilon / \mu$ in den vorstehenden Formeln in Wirklichkeit im Nenner auftritt. Nun hat sich in verdünnten Gasen $(\varepsilon/\mu)_p$ von der Grössenordnung $10^4$ ergeben, $(\varepsilon/\mu)_n$ von der Ordnung $10^7$. Demgemäss können in einem durchströmten verdünnten Gase die positiven Ionen dem Ohm'schen Gesetz noch folgen, während dies unter gleichen Umständen die negativen Ionen nicht mehr thun.

4. *Folgen der Abweichung.* — In mehreren Veröffentlichungen habe ich bereits auf wichtige Folgen des elektrischen Convectionsstromes oder Ionenschusses, wie ich mich auch ausdrückte, hingewiesen. Der Ionenschuss hat einmal eine Verschiebung zwischen dem Ort der elektrischen Arbeit und dem Ort der Joule'schen Wärme zur Folge; sodann bedingt er den Gangunterschied zwischen Kraft und Ionisirung. Weiter verursacht die Ansammlung von Ionen, die aus Stellen grosser Kraft in Stellen kleiner Kraft schiessen, das Auftreten innerer Ladungen. Ferner veranlasst er unter Umständen eine Abweichung der Stromlinien von der Richtung der Kraftlinien. Endlich ist die Abweichung vom Ohm'schen Gesetz oder der elektrische Convectionsstrom im Falle grösseren Betrages der wichtigste Factor für das Zustandekommen der Schichtung.

Was die inneren Ladungen infolge des Ionenschusses betrifft, so sei hier lediglich darauf aufmerksam gemacht, dass sie durch ihre rückstauende Wirkung die Aufrechterhaltung des stationären Zustandes mitbedingen. Was die Schichtung betrifft, so sei an der Hand der Grenzformel:

$$l \cdot \frac{\Delta X}{\Delta x} < -k$$

folgendes über ihre Abhängigkeit bemerkt.

Schichtenbildung ist bei jedem Gasdruck möglich, sofern nur für grosse Ionengeschwindigkeiten und schnelle räumliche Variation der Triebkraft (z. B. durch Einschnürung der Strombahn) gesorgt wird. Da die Abweichung vom Ohm'schen Gesetze von den Werten von $X$ und $\Delta X / \Delta x$ abhängt, so kann je nach der Grösse dieser Werte an verschiedenen Orten der Strömung ein Teil von dieser bereits geschichtet, der übrige noch ungeschichtet sein.

In verdünnten Gasen wird die Schichtung wesentlich durch die negativen Ionen bedingt, da diese wegen ihres grossen $\varepsilon / \mu$ stärker und früher als die positiven Ionen vom Ohm'schen Gesetz abweichen. Die Schichtenlänge hängt in diesem Falle von $l$ ab; sie ist um so grösser, je grösser $l$ ist. $l$ wächst mit $X$ und mit abnehmendem Druck; es wird wegen der Wirkung der inneren Kräfte zwischen den Gasteilchen kleiner, wenn die Zahl der freien Ionen grösser wird, wenn also die Stromdichte wächst.

Göttingen, April 1901.

(Eingegangen 1. Mai 1901.)

# 5. *Kinematographische Flammenbogenaufnahmen und das Photographophon, ein photographischer Phonograph;*
### *von Ernst Ruhmer.*

Bekanntlich ändert sich die Lichtintensität eines elektrischen Flammenbogens mit der Stromstärke, und zwar folgen die Schwankungen der Lichtintensität ungefähr den Stromwellen, wie dies wohl zuerst Fleming, Petavel[1]) und Burnie[2]) bei Wechselstrom-Flammenbogen nachgewiesen haben.

Wie klein und schnell die Aenderungen der Stromstärke sein können, um noch eine photographisch nachweisbare Aenderung der Lichtintensität hervorzurufen, hat zuerst Duddell[3]) constatirt. Er fand, dass Stromschwankungen von 3 Proc. des mittleren Wertes der Stromstärke eines Gleichstrom-Flammenbogens bei ca. 4300 Wechsel pro Secunde noch hinreichen, um Helligkeitsunterschiede auf einer bewegten lichtempfindlichen Platte hervorzurufen. —

Veranlasst durch die interessanten Duddell'schen Experimente habe ich einige kinematographische Aufnahmen eines elektrischen Flammenbogens ausgeführt, über die im Folgenden berichtet wird.

Der benutzte Flammenbogen ging zwischen zwei horizontal gelagerten Homogenkohlen über, deren Entfernung von Hand beliebig eingestellt werden konnte. Die Betriebsspannung betrug in allen Fällen 220 Volt, während der Vorschaltwiderstand bei den einzelnen Experimenten verschieden gross genommen wurde.

Die Aufnahmevorrichtung bestand zunächst aus einem gewöhnlichen photographischen Apparat, doch war die übliche Cassette desselben durch eine andere ersetzt worden, in welcher eine Trockenplatte in seitlichen Führungsnuten aus einer ge-

1) Petavel, Proc. Roy. Soc. **14.** p. 115. 1896.
2) W. Burnie, The Electrician **39.** p. 849. 1897.
3) W. D. Duddell, The Electrician **46.** p. 269. 1900.

wissen Höhe frei herunterfallen konnte. Die mittlere Geschwindigkeit, mit welcher die fallende photographische Platte den Bildpunkt passirte, betrug 3 m in der Secunde.

Zwischen der Handregulirlampe und dem photographischen Apparat, in möglichst kleiner Entfernung von dem Flammenbogen, befand sich ein horizontal gerichteter Metallspalt von 1—2 mm Breite, sodass auf der Mattscheibe ein durch den Spalt begrenztes, scharfes Bild beider Kohlenspitzen erschien. Da der Apparat auf die Kohlenspitzen eingestellt war, der

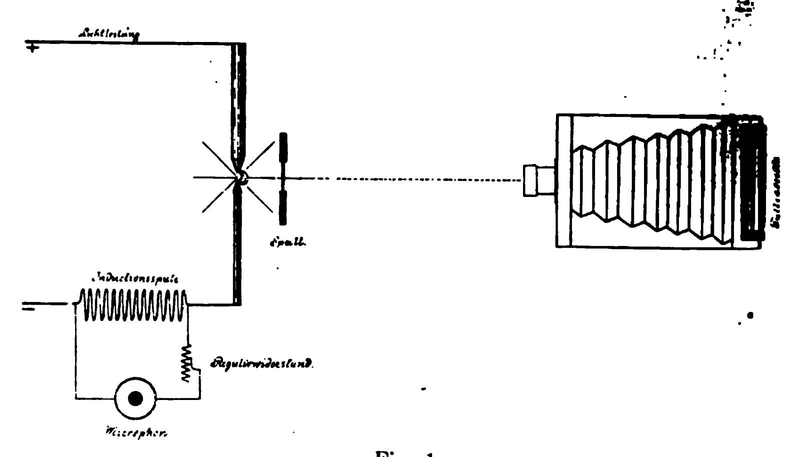



Fig. 1.
Versuchsanordnung für kinematographische Flammenbogenaufnahmen.

Metallspalt sich aber notwendigerweise in einiger Entfernung davor befand, war das Spaltbild auf der Mattscheibe etwa 2 mm breit und unscharf, ein Uebelstand, der sich bei dieser Anordnung nicht vermeiden lässt.

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1, aus welcher zugleich auch die Verbindungen der elektrischen Bogenlampe mit der Inductionsspule und dem Mikrophon zu ersehen sind.

Die Spule hat 900 Windungen eines 2 mm dicken Kupferdrahtes mit doppelter Umspinnung, der über einen 30 mm dicken Eisenkern, aus 3—4 mm dicken schellackirten Eisendrahtstäben bestehend, gewickelt ist. Parallel zur Spule ist ein empfindliches Deckert-Homolka'sches Graphitmikrophon unter Einschluss eines Regulirwiderstandes geschaltet, welche

Anordnung[1]) sich für Versuche mit dem sprechenden Flammenbogen[2]) aufs beste bewährt hat.

Fig. 2 zeigt das kinematographische Bild des möglichst langgezogenen, aber unbeeinflussten Gleichstrom-Flammenbogens. Man ersieht daraus, dass der Lichtbogen um die Kohlenspitzen *rotirt* hat. Die helle Kante entspricht dem positiven Krater.



Fig. 2. Gleichstrom-Flammenbogen.

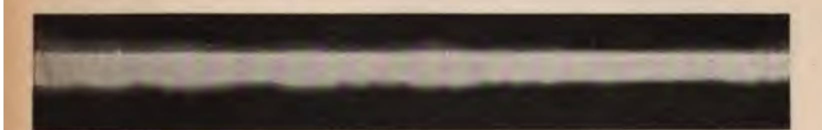


Fig. 3. Zischender Flammenbogen.

Fig. 3 ist das Bild, welches ein kürzerer unbeeinflusster Gleichstrom-Flammenbogen erzeugte. Die Flamme *zischte*, wie solches Bogenlampen bei der Einschaltung und vor der Einregulirung zu thun pflegen. Die unruhig verlaufende Seitenlinie entspricht der negativen Kohlenspitze und dürfte von der Rotation des Lichtbogens um dieselbe herrühren, da die Kohle zeitweise das Licht abblendete. Der Vorschaltwiderstand betrug bei diesem Versuch 5 Ohm.

Im Folgenden sind einige Aufnahmen *intermittirender* Bogen reproducirt. Zunächst wurde in die Lichtleitung ein Simon'scher

---

1) Vgl. E. Ruhmer, Physik. Zeitschr. **2.** p. 325. 1901.

2) Vgl. H. Th. Simon, Wied. Ann. **64.** p. 233. 1898; Physik. Zeitschr. **2.** p. 253. 1901.

Flüssigkeitsunterbrecher[1]) eingeschaltet. Der Vorschaltwiderstand betrug 15 Ohm.

Fig. 4 zeigt die Unterbrechungen; sie sind scharf begrenzt und würde sich diese Methode vielleicht auch zum Zählen der Unterbrechungen benutzen lassen. Auf dem Negativ ist übrigens das Ansteigen der Stromintensität während jedes Stromimpulses deutlich zu erkennen. Auch die von mir schon früher hervorgehobene Unregelmässigkeit in der Aufeinanderfolge der Unterbrechungen[2]) ist hierbei ganz auffallend. Dagegen scheint die Unterbrechungszeit selbst immer constant zu sein.

Bei dem folgenden Versuch wurden die Stromintensitätsschwankungen dadurch hervorgerufen, dass die Flamme durch



Fig. 4. Flammenbogen mit Flüssigkeitsunterbrecher.

einen in ihrer Nähe befindlichen Elektromagneten ausgeblasen wurde. Bei grosser Stromstärke (der Vorschaltwiderstand betrug 3 Ohm) zeigte sich die interessante Erscheinung, dass der Flammenbogen von selbst wieder aufleuchtete. Die magnetische Auslöschung und das Wiedereinsetzen des Bogens folgen unter Umständen sehr rasch, sodass ein sehr hoher pfeifender Ton entsteht, dessen Schwingungszahl bei Entfernung der Kohlen abnimmt. Bei weiterem Auseinanderziehen der Kohlen hört man ein scharfes Knarren, ähnlich dem Ton einer Mitrailleuse, worauf die Flamme erlischt. Es ist mir gelungen dieses *Knarren* auf der fallenden Platte zu fixiren und zeigt Fig. 5 den Vorgang. Danach fanden 70 Unterbrechungen pro Secunde statt und zwar setzt der Strom plötzlich ein, nimmt langsam ab, ist eine gewisse Zeit ganz unterbrochen, um dann von selbst wieder einzusetzen.

---

1) Vgl. H. Th. Simon, Wied. Ann. 68. p. 860. 1899.

2) E. Ruhmer, Elektrotechn. Zeitschr. 21. p. 331. 1900.

Fig. 6 ist die photographische Wiedergabe eines dem Betriebsgleichstrom überlagerten (mittels Flüssigkeitsunterbrechers unterbrochenen) intermittirenden Stromes.

Fig. 7 zeigt in den feinen Querstreifungen, die auf dem Negativ deutlicher zu sehen sind als in der Reproduction, dass



Fig. 5. Ausgeblasene Flamme.



Fig. 6. Gleichstrom mit überlagertem Unterbrecherstrom.



Fig. 7. Gepfiffen.



Fig. 8. Der Vocal *O*.

die Lichtintensität noch schwankt und photographisch nachweisbar ist, wenn in das Mikrophon *hineingepfiffen* wird. Aus dem 2 mm betragenden Abstand der Streifen berechnet sich die Schwingungszahl des Pfiffes zu ca. 1500 pro Secunde. Der Vorschaltwiderstand betrug bei diesem und den folgenden Versuchen etwa 24 Ohm.



Fig. 9.



Fig. 10. Photographophon.

In Fig. 8 endlich ist der *gesprochene* Vocal *O* reproducirt, er wird gebildet von einer Anzahl starken und doppelt soviel schwächeren, in der Phase zusammenfallenden Schwingungen.[1])

*Da dieser erste Versuch die Möglichkeit erwies, die Sprache photographisch zu fixiren,* so habe ich einen anderen Aufnahmeapparat angefertigt, der die vorhin erwähnten Mängel nicht besitzt, infolge dessen die Lichtschwankungen besser aufnimmt

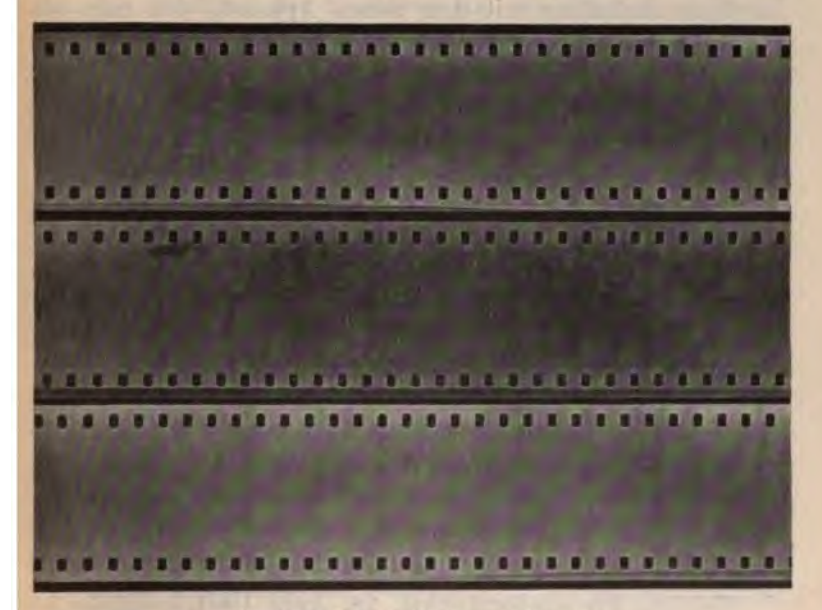


Fig. 11. Films mit Gesprochenem.

und gleichzeitig dazu geeignet ist, *die photographisch fixirte Sprache wieder zu reproduciren.*

In einer lichtdichten Cassette (Figg. 9 u. 10) befinden sich zwei Rollen, von denen die obere durch eine von einem kleinen Elektromotor aus angetriebene Welle in Rotation versetzt wird und den auf der unteren Rolle aufgewickelten Film mit einer Geschwindigkeit von 3 m in der Secunde abwickelt. Beide Rollen werden durch zwei an der Thür angebrachte Schleiffedern leicht gebremst. Ebenso wird durch zwei angebrachte Holzfedern der Film ober- und unterhalb der Auf-

1) Vgl. Lahr, Wied. Ann. **27.** p. 94. 1886.

nahmeöffnung leicht angedrückt. Vorn am Apparat befindet sich eine *Cylinderlinse* mit der Axe in horizontaler Richtung. Diese Linse erzeugt, nachdem sie auf die Kohlenspitzen des Flammenbogens eingestellt ist, auf dem Film eine helle, äusserst feine Lichtlinie in der ganzen Breite des Films. Dadurch ist der Spalt entbehrlich, die Lichtstärke aber bedeutend erhöht worden.

Eine Aufnahme mit dem neuen Apparat, den man als *Photographophon* bezeichnen könnte, zeigt Fig. 11. Es ist ein Teil eines lichtbesprochenen Films.

Zur Reproduction des photographischen Phonogramms wird der Film in gleicher Weise und mit gleicher Geschwindigkeit wie bei der Aufnahme von der unteren auf die obere Rolle des Photographophons aufgewickelt. Er gleitet dabei, von der vorher als sprechenden Bogenlampe, jetzt als Projectionslampe benutzten Bogenlampe durch die Cylinderlinse beleuchtet, mit seiner Rückseite über eine Selenzelle mit besonders hoher Lichtempfindlichkeit. Die Lichtintensitäts-Schwankungen setzen sich in bekannter Weise in Widerstands- und Stromintensitäts-Schwankungen um und geben das Photophonogramm in zwei hintereinander geschalteten empfindlichen Telephonen mit überraschender Deutlichkeit unter Wahrung der Klangfarbe wieder. Die Lautstärke der Wiedergabe übertrifft die des Poulsen'schen Telegraphons. Ueber einige specielle Anordnungen meines Photographophons soll demnächst ausführlicher berichtet werden.

Berlin, Privatlaboratorium, 28. April 1901.

(Eingegangen 30. April 1901.)

## 6. *Ueber die Wirkung der Strahlung auf die Funkenentladung;* *von E. Warburg.*[1])

§ 1. Hr. Swyngedauw[2]) hat kürzlich meine Erklärung von der Wirkung der Strahlung auf die Funkenentladung[3]) für falsch erklärt. Er gründet diese Behauptung auf einen Versuch, dessen Klarstellung der Hauptzweck dieser Mitteilung ist. Doch erlaube ich mir, meine Anschauungen von der Sache im Zusammenhang darzulegen, da es zur Zeit möglich ist, dieselben schärfer, als in meiner ersten diesbezüglichen Mitteilung zu präcisiren.

§ 2. Es ist zweckmässig, zwei Fälle zu unterscheiden. Die Funkenstrecke bestehe aus zwei blanken Metallkugeln $A$ und $B$, $A$ sei zur Erde abgeleitet, $B$ werde zu wachsendem Potential geladen.

I. Fall: das Potential von $B$ wird langsam erhöht.

Ist 1. die Funkenstrecke gegen wirksame Strahlen geschützt, so macht die Verzögerung — d. h. das Zeitintervall zwischen dem Anlegen des Potentials und dem Auftreten des Funkens — wenn gross, wie bei den meisten trockenen Gasen und kleinen Schlagweiten, die exacte Bestimmung des Funkenpotentials schwer bez. unmöglich.

Steht dagegen 2. die Funkenstrecke unter dem Einfluss von wirksamen Strahlen — ultravioletten, Röntgen-[4]) oder Becquerelstrahlen[5]) — hinreichender Intensität, so wird eine Verzögerung nicht beobachtet, d. h. der Funke tritt ein,

1) Aus den Verhandl. der Deutschen Physik. Gesellsch. 2. p. 212. 16. Nov. 1900. Versuche, welche den § 4—6 beschriebenen sehr ähnlich sind, hat Hr. Pellat am 13. Mai 1901 der französischen Akademie vorgelegt. (H. Pellat, Sur une expérience d'oscillation électrique, Compt. rend. 132. p. 1187. 1901.)

2) R. Swyngedauw, Journal de physique 9. p. 488. 1900. Vgl. auch E. Bichat et R. Swyngedauw, Sur les phénomènes actinoélectriques produits par les rayons violets. Rapport pour le congrès international de physique, Paris 1900.

3) E. Warburg, Wied. Ann. 59. p. 1. 1896.

4) H. Starke, Wied. Ann. 66. p. 1009. 1898.

5) J. Elster, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 1. p. 7. 1900.

sobald das Potential von $B$ auf einen gewissen, mit grosser Schärfe bestimmbaren Wert gesteigert ist, und dieser Wert ist unabhängig von der Natur der angewandten Strahlung.

3. In einigen Fällen findet man das Funkenpotential ein wenig kleiner mit als ohne Bestrahlung, wie z. B. in Luft bei kleinen Schlagweiten, in anderen Fällen verschwindet diese Differenz gänzlich, wie z. B. nach Versuchen des Hrn. Orgler in Wasserstoff bei 660 mm Druck und 6 mm Schlagweite. Daraus schliesse ich, dass diese Differenz keine grössere Bedeutung hat als der Unterschied, welchen man zwischen dem Schmelz- und Erstarrungspunkt bei unterkühlbaren Flüssigkeiten beobachten kann, und ich betrachte die bei bestrahlter Funkenstrecke gefundenen Werte des Funkenpotentials als die normalen, d. h. von passiven Widerständen nicht beeinflussten Werte dieser Grösse.

Nach diesen Auseinandersetzungen ist in dem vorliegenden Fall I die einzige Wirkung der Bestrahlung die Aufhebung der Verzögerung, eine Herabsetzung des Funkenpotentials durch die Bestrahlung findet nicht statt.

§ 3. Anders verhält es sich *scheinbar* in gewissen Fällen, in welchen (Fall II) das Potential der Elektrode $B$ schnell gesteigert wird, wie z. B., wenn sie, vorher an Erde gelegt, plötzlich mit der inneren Belegung einer geladenen Flasche verbunden wird. Man findet in diesem Falle unter Umständen, dass bei ultravioletter Bestrahlung der Funke bereits eintritt, wenn das Flaschenpotential erheblich kleiner ist, als das nach I bestimmte Funkenpotential.[1]) Hr. Swyngedauw erklärt diese Erscheinung nach dem von ihm aufgestellten Satze, dass durch die ultraviolette Bestrahlung das Funkenpotential herabgesetzt werde, und zwar um so mehr, je schneller es beim Anlegen erhöht werde.

Doch muss man in Betracht ziehen, dass bei diesen Versuchen die Funkenstrecke sich beim Anlegen an die Flasche unter gedämpften Oscillationen lädt, bei welchen die Potentialdifferenz der Elektroden zeitweise einen höheren Wert als das Flaschenpotential annimmt. Kann die Capacität der Funkenstrecke gegen die der Flasche und für die erste Halbschwingung

1) E. Warburg, l. c. Die dort gegebene Erklärung im Anschluss an einen von Hrn. Jaumann ausgesprochenen Satz trifft nicht zu.

auch die Dämpfung vernachlässigt werden, so ist die maximale erreichte Potentialdifferenz geradezu doppelt so gross als das Flaschenpotential. Von vornherein bleibt also die Möglichkeit offen, dass die von Hrn. Swyngedauw angenommene Herabsetzung des Funkenpotentials nur eine scheinbare ist, indem die Potentialdifferenz der Elektroden zeitweise auf einen Wert steigt, welcher das normale Funkenpotential thatsächlich erreicht oder überschreitet. Dass die Sache sich wirklich so verhält, zeigen die folgenden Versuche.

§ 4. Zwei Flaschen, eine grosse $J_1$ (Capacität 0,0067 Mf.) und eine kleine $J_2$ (Capacität 0,000328 Mf.) sind mit ihren äusseren zur Erde abgeleiteten Belegungen verbunden. In diese Leitung kann ein regulirbarer elektrolytischer Widerstand und eine Inductionsspule vom Selbstpotential 42100 cm eingeschaltet werden. Die innere Belegung von $J_2$ ist zunächst an Erde gelegt; durch Auslösen einer Feder wird sie isolirt und an die innere Belegung von $J_1$ angelegt. Mit den Belegungen von $J_2$ sind die Metallkugeln[1]) der Funkenstrecke verbunden, welche in der Regel durch Bogenlicht, das durch Quarzlinsen concentrirt ist, bestrahlt wird.

Ist

$$w^2 < 4\,L\,.(\varkappa_1 + \varkappa_2)\,, \tag{1}$$

wo $w$ den Widerstand, $L$ das Selbstpotential des Kreises bezeichnet, $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ die reciproken Werte der Capacitäten der Flaschen 1 und 2 vorstellen, so lädt sich 2 unter gedämpften Oscillationen, und zwar ist[2])

1) Ich benutzte Eisen-, Messing- und Zinkkugeln von 2,6 cm Durchmesser; sie wurden zuerst mit Putzpomade, dann mit Wiener Kalk und Alkohol behandelt. Die Ergebnisse wurden durch das Material wenig beeinflusst, Zink eignet sich vielleicht am besten.

2) Seien $V_1$, $V_2$ die Potentialdifferenzen zwischen innerer und äusserer Belegung von 1 bez. 2, $i$ die Stromstärke, so ist

$$i\,.\,w = V_1 - V_2 - L\cdot\frac{d\,i}{d\,t}\,. \tag{1}$$

Ferner

$$i = -\frac{1}{\varkappa_1}\,\frac{d\,V_1}{d\,t} = +\,\frac{1}{\varkappa_2}\cdot\frac{d\,V_2}{d\,t} \tag{2}$$

und zu jeder Zeit

$$\frac{V_1}{\varkappa_1} + \frac{V_2}{\varkappa_2} = V\left(\frac{1}{\varkappa_1} + \frac{1}{\varkappa_2}\right). \tag{3}$$

Setzt man

$$(2)\qquad V_2 = \overline{V}_2 \left\{1 - e^{-\frac{t}{\theta}} \left(\cos\frac{2\pi}{T}\cdot t + \frac{1}{2\pi}\cdot\frac{T}{\theta}\cdot\sin\frac{2\pi}{T}\cdot t\right)\right\},$$

wo

$$\theta = \frac{2L}{w}, \qquad T = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{\varkappa_1 + \varkappa_2}{L} - \frac{w^2}{4L^2}}}.$$

$\overline{V}_2$ ist der Endwert von $V_2$,

$$(3)\qquad \overline{V}_2 = V\cdot\frac{\varkappa_2}{\varkappa_1 + \varkappa_2}.$$

wo $V$ das Potential ist, auf welches 1 ursprünglich geladen war. Der grösste Wert, welchen $V_2$ annimmt, $V_{2,\,\mathrm{max.}}$, wird zur Zeit $T/2$ erreicht, und ist

$$(4)\qquad V_{2,\,\mathrm{max.}} = \overline{V}_2\left(1 + e^{-\frac{T}{2\theta}}\right).$$

Sind Spule und elektrolytischer Widerstand ausgeschaltet, so besteht die Leitung aus ungefähr 5 m 0,7 mm starken Kupferdrahtes und besitzt, als gerader Draht betrachtet, nach Lord **Rayleigh** und **Stefan** ein Selbstpotential gleich 6270 cm

---

$$(4)\qquad V_1 - V_2 = U,$$

so ergiebt (2)

$$(\varkappa_1 + \varkappa_2)\,.\,i = -\frac{dU}{dt},$$

was in (1) substituirt die bekannte Gleichung der oscillatorischen Entladung liefert:

$$(5)\qquad \frac{d^2U}{dt^2} + \frac{2}{\theta}\cdot\frac{dU}{dt} + n^2\,.\,U = 0,$$

wo

$$n^2 = \frac{\varkappa_1 + \varkappa_2}{L}.$$

Nimmt man nun für $t = 0$ an:

$$V_1 = V, \quad V_2 = 0, \quad \frac{dV_1}{dt} = \frac{dV_2}{dt} = 0,$$

also

$$U = V, \quad \frac{dU}{dt} = 0,$$

so liefert (5), unter diesen Bedingungen integrirt:

$$(6)\qquad U = V\,.\,e^{-\frac{t}{\theta}}\,.\left(\cos\frac{2\pi}{T}\cdot t + \frac{1}{2\pi}\cdot\frac{T}{\theta}\cdot\sin\frac{2\pi}{T}\cdot t\right).$$

Eliminirt man aus (6) $V_1$ mittels (4) und (3), so entsteht die Gleichung (2) des Textes.

ür schnelle Oscillationen. Daraus ergiebt sich die Schwin- ;ungszahl pro Secunde

$$m = \frac{1}{T} = 3{,}6 \,.\, 10^6\,;$$

ler Widerstand für diese Schwingungen

$$w = 1{,}2\,\Omega^{1)}, \quad \frac{T}{\theta} = 0{,}0265, \quad \frac{V_{2,\,\max.}}{\overline{V}_2} = 1{,}99\,.$$

§ 5. Mit dieser Anordnung machte ich folgende Versuche, ›ei welchen Eisenkugeln verwandt wurden. Zink und Messing ›rgaben entsprechende Resultate.

1. Spule und Widerstand sind ausgeschaltet, das nach ; 2 bestimmte normale Funkenpotential ist 4190. Es genügt ıun, $J_1$ auf 2920 Volt zu laden, damit beim plötzlichen Anegen an $J_2$, wie vorhin beschrieben, die Flaschen sich durch lie bestrahlte Funkenstrecke entladen. In der That ist in liesem Falle

$$\overline{V}_2 = \frac{x_2}{x_1 + x_2} \cdot V = 0{,}95\; V = 0{,}95 \,.\, 2920 = 2770 \text{ Volt.}$$

$$V_{2,\,\max.} = 1{,}99 \,.\, 2770 = 5500 \text{ Volt,}$$

ım 1310 Volt höher als das normale Funkenpotential.

2. Ich brachte nun durch Einschalten von elektrolytischem Widerstand den Widerstand des Kreises auf 306 $\Omega$. In diesem Fall vollzog sich die Ladung von $J_2$ aperiodisch, da die Un- ;leichung (1) bereits für $w = 283\,\Omega$ zu bestehen aufhört. Nunnehr musste ich $J_1$ auf 4365 Volt laden, wenn beim Anlegen ›n $J_2$ Entladung durch die bestrahlte Funkenstrecke eintreten ollte.

In der That ist der hier nicht überschrittene Endwert on $\overline{V}_2$

$$\overline{V}_2 = 0{,}95 \,.\, 4365 = 4150 \text{ Volt.}$$

nnerhalb der Fehlergrenzen gleich dem normalen Funken- ›otential. Gleichwohl vollzog sich die Ladung der Flasche $J_2$ uch in diesem Falle ausserordentlich schnell, man kann beechnen, dass beim Beginn der aperiodischen Ladung, welchem ıan hier nahe ist, der definive Wert $\overline{V}_2$ bereits nach 3 Millionstel ›ecunde bis auf 1 Proc. erreicht ist. Nach dem § 3 citirten

1) Für constanten Strom ist der Widerstand 0,218 $\Omega$.

Satz des Hrn. Swyngedauw hätte also die Funkenentladung bereits für ein Potential von $J_1$ kleiner als 4365 Volt eintreten müssen.

3. Darauf wurde auch die Inductionsspule hinzugeschaltet und dadurch die Selbstinduction des Kreises auf 48400 cm gesteigert, infolge dessen man trotz des Widerstandes von 306 $\Omega$ wieder in das Gebiet der Oscillationen zurückkehrte. Es genügte nun, $J_1$ auf 3950 Volt zu laden, um beim Anlegen an $J_2$ einen Funken in der bestrahlten Funkenstrecke zu erzielen. Hier ist

$$m = \frac{1}{T} = 1{,}19 . 10^6,$$

$$\Theta = 3{,}16 . 10^{-7},$$

$$\frac{V_{2,\,\mathrm{max.}}}{\overline{V}_2} = 1{,}264,$$

$$\overline{V}_2 = 3950 . 0{,}95 = 3760,$$

$$V_{2,\,\mathrm{max.}} = 4750,$$

600 Volt höher als das normale Funkenpotential.

4. Eine Herabsetzung des Funkenpotentials durch die Bestrahlung findet also auch in dem Fall II, in welchem die Potentialdifferenz der Elektroden schnell gesteigert wird, nicht statt. Als ich aber die Bestrahlung durch Bogenlicht wegliess, blieb in der Regel[1]) auch die Funkenentladung aus, solange der Endwert $\overline{V}_2$ der Potentialdifferenz der Elektroden das normale Funkenpotential nicht erreichte. Das entspricht ganz den Angaben des Hrn. Bjerknes[2]), welcher bei Hertz'schen Schwingungen das zeitweise Eintreten einer Potentialdifferenz von 7000 Volt nötig fand, um eine Funkenentladung herbeizuführen, für deren Einleitung 2080 Volt unter gewöhnlichen statischen Verhältnissen genügt hätten.

Also auch in dem Fall II setzt die Bestrahlung lediglich die Verzögerung herab, welche hier zur Funkenbildung kleiner als die Zeit sein muss, während deren die das Funkenpoten-

1) Nur bei frisch geputzten Zinkkugeln trat auch ohne Bestrahlung die Funkenentladung schon bei etwas kleineren Werten von $\overline{V}_2$ ein.

2) V. Bjerknes, Bihang till Kongl. svenska Vetenskabs. Akademiens Handlingar 20. p. 1894/95.

tial übersteigende Potentialdifferenz der Elektroden besteht, also kleiner als ungefähr $^1/_2$ Millionstel Secunde.

§ 6. Ich verzeichne hierunter noch die Ergebnisse einiger Versuche mit verschiedenen Widerständen des Kreises. $V$ bedeutet immer das kleinste Potential der Flasche 1, welches zur Funkenbildung hinreichte.

$L = 48\,400$ cm, $\varkappa_1 + \varkappa_2 = 32 \cdot 10^{17}$, $\frac{\varkappa_2}{\varkappa_1 + \varkappa_2} = 0{,}95$, $V_0 = 4130$ Volt.

| $w$ in $\Omega$ | $m \cdot 10^{-6}$ | $\theta \cdot 10^6$ | $\frac{V_{2,\,max.}}{\overline{V}_2}$ | $V$ (Volt) | $\overline{V}_2$ | $V_{2,\,max.}$ | $V_{2,\,max.} - V_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 254 | 1,22 | 0,381 | 1,343 | 3730 | 3540 | 4740 | 610 |
| 152 | 1,27 | 0,637 | 1,538 | 3410 | 3240 | 4990 | 860 |
| 48 | 1,29 | 2,02 | 1,826 | 3190 | 3030 | 5540 | 1410 |

Der maximale, bei den Oscillationen erreichte Potentialunterschied $V_{2,\,max.}$ ist also stets grösser, als das normale Funkenpotential $V_0$, die Differenzen $V_{2,\,max.} - V_0$ sind so gross, dass sie Beobachtungsfehlern nicht zugeschrieben werden können.

Daraus habe ich bei der ersten Veröffentlichung dieser Versuche (l. c.) geschlossen, dass auch bei der angewandten ultravioletten Bestrahlung eine Verzögerung übrig blieb, welche nicht kleiner war, als 0,4 Millionstel Secunde. Die nachfolgende Untersuchung des Hrn. Guthe hat diesen Schluss nicht bestätigt, vielmehr eine andere Erklärung der Differenz $V_{2,\,max.} - V_0$ wahrscheinlich gemacht, nach welcher selbst bei den hier auftretenden schnellen Oscillationen durch die ultraviolette Bestrahlung die Verzögerung vollständig aufgehoben zu werden scheint.

§ 7. Als Gesamtergebnis dieser Versuche kann man hinstellen, dass die Wirkung der ultravioletten Strahlen auf die Funkenentladung lediglich in einer Herabsetzung der Verzögerung, nicht in einer Herabsetzung des Funkenpotentials besteht, mag die Potentialdifferenz langsam oder schnell an die Funkenstrecke angelegt werden. Dieses Ergebnis steht in vollem Gegensatz zu den Behauptungen des Hrn. Swyngedauw.

Berlin, Physik. Institut, im November 1900.

(Eingegangen 10. Juni 1901.)

## 7. *Ueber die Funkenentladung bei schnellen Oscillationen; von K. E. Guthe.*

§ 1. In der vorstehenden Untersuchung des Hrn. Warburg ist folgendes gezeigt worden.

Eine grosse Flasche 1 wird in eine kleine Flasche 2 hinein entladen, welche mit einer ultraviolett bestrahlten Funkenstrecke vom statischen Funkenpotential $V_0$ versehen ist. In die Leitung, welche die äusseren Belegungen verbindet, können ein Widerstand $w$ und eine Selbstinduction $L$ eingeschaltet werden. Nach Ausgleich der Potentiale besitzen dann die inneren Belegungen von 1 und 2 das gemeinschaftliche Potential

$$\overline{V} = V \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1 + \varkappa_2},$$

wo $V$ das Potential bedeutet, auf welches 1 ursprünglich geladen war, und $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ die reciproken Werte der Capacitäten von 1 und 2 vorstellen.

Wenn nun ein Widerstand von einer solchen Grösse eingeschaltet wird, dass die Entladung aperiodisch erfolgt, dann findet man, dass die Funkenentladung nur auftritt, wenn $\overline{V} \geqq V$ ist. Wird aber hierauf durch Zuschaltung der Selbstinduction $L$ die Entladung oscillatorisch gemacht, dann tritt die Funkenentladung schon für Werte $\overline{V} < V$ ein, was sich daraus erklärt, dass bei den Oscillationen das Potential der kleinen Flasche zeitweise über den Wert $\overline{V}$ hinausgeht.

Hierdurch war die Behauptung des Hrn. Swyngedauw widerlegt, nach welcher die ultraviolette Bestrahlung bei schneller Aenderung des Potentials das Funkenpotential herabsetzen sollte; es war gezeigt, dass auch bei sehr schnellen Aenderungen des Potentials die Funkenentladung nicht unterhalb des statischen Entladungspotentials eintritt, dass mithin die einzige Wirkung der ultravioletten Bestrahlung in der Herabminderung der Verzögerung besteht.

§ 2. Durch zahlreiche Versuche ist festgestellt, dass bei langsam erhöhtem Potential unter der Einwirkung hinreichend

intensiver ultravioletter Bestrahlung eine Verzögerung bei der Funkenentladung nicht bemerkt wird. Das schliesst nicht aus, dass eine sehr kleine Verzögerung noch vorhanden ist. Dass wirklich eine solche von der Grössenordnung der bei den in § 1 besprochenen Versuchen stattfindenden Oscillationsdauer übrig bleibe, glaubte Warburg aus folgendem Verhalten schliessen zu dürfen.

Unter der gewöhnlichen Annahme, dass — in der Bezeichnung des § 1 — zu der Zeit, zu welcher die inneren Belegungen der Flaschen 1 und 2 verbunden werden $V_1 = V$ und $V_2 = 0$ ist, ergiebt sich der Maximalwert von $V_2$, $V_{2,\max.}$ für den Fall der Oscillationen zu

$$V_{2,\max.} = \overline{V}\left(1 + e^{-\frac{T}{2\theta}}\right),$$

wo

$$T = \frac{4\pi L}{\sqrt{4(\varkappa_1 + \varkappa_2)L - w^2}} \quad \text{und} \quad \theta = \frac{2L}{w}$$

sind.

Warburg fand nun bei dem kleinsten Potentialwert $V$ der grossen Flasche, welcher zur Funkenentladung bei bestrahlter Funkenstrecke führte, stets $V_{2,\max.} > V_0$; er schliesst daraus auf eine Verzögerung von wenigstens einigen Milliontel der Secunde.

Mit der näheren Prüfung dieses Schlusses beschäftigt sich die vorliegende Untersuchung. Ist er richtig, so war zu erwarten, dass, wenn man die Schwingungsdauer der Oscillationen durch Steigerung der Selbstinduction und Capacität, besonders der Flasche 2, erhöht, die Differenz $V_{2,\max.} - V_0$ grösser werde.

§ 3. Die Anordnung der zu diesem Zwecke angestellten Versuche war die von Warburg beschriebene. Die ladende grosse Leydener Flasche hatte eine Capacität $C_1$ von 0,00568 Mikrof., die kleine Flasche (mit Einschluss der Leitungsdrähte) eine Capacität $C_2 = 0{,}000\,415$ Mikrof. Drei auf Glas gewickelte Inductionsspulen hatten die Selbstpotentiale 42 000 cm, 102 000 cm und 184 000 cm. Ausserdem wurden Versuche mit ausgeschalteten Inductionsrollen angestellt, mit einem zu 6000 cm berechneten Selbstpotential, oder es wurden auch die beiden grössten Spulen vereinigt, wodurch das Selbstpotential des ganzen Stromkreises auf 290 000 cm gebracht wurde. Ein

variabler elektrolytischer Widerstand, $w$, der nach jedem Versuche mit Wechselstrom gemessen wurde, konnte ebenfalls in die Leitung eingeschaltet werden. Die Funkenstrecke bestand aus zwei sorgfältig geputzten Zinkkugeln, auf die das Licht einer Bogenlampe mittels einer Quarzlinse concentrirt wurde. Die ursprüngliche Potentialdifferenz der ladenden Flasche, $V$, wurde mit einem Braun'schen Elektrometer gemessen, das eine Genauigkeit der Ablesung von etwa $\pm 50$ Volt gestattete.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate dieser Versuche. In der letzten Horizontalreihe sind unter $V'$ die Werte für die Differenzen, in Volts, zwischen dem nach der Warburg'schen Formel berechneten Maximalpotential und dem statischen Entladungspotential gegeben, d. h. $V' = V_{2, \max.} - V_0$.

Tabelle 1.

$C_2 = 0{,}000415$ Mikrof., $L = 48000$ cm, $V_0 = 3540$ Volt.

| $w$ | 974 | 640 | 480 | 273 | 150,5 | 95,5 | 37,7 | 1,8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ | 3965 | 3965 | 3810 | 3600 | 3110 | 2810 | 2620 | 2380 |
| $T \times 10^6$ | aper. Lad. | 2,02 | 1,17 | 0,93 | 0,87 | 0,86 | 0,86 | 0,85 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0 | 0,001 | 0,054 | 0,267 | 0,502 | 0,651 | 0,845 | 0,992 |
| $V_{2, \max.}$ | 3530 | 3540 | 3535 | 3670 | 3930 | 4030 | 4300 | 4420 |
| $V'$ | $-10$ | 0 | $-5$ | $+130$ | $+390$ | $+490$ | $+760$ | $+880$ |

Tabelle 2.

$C_2 = 0{,}000415$ Mikrof., $L = 108000$ cm, $V_0 = 3650$ Volt.

| $w$ | 1260 | 941,5 | 816 | 574 | 438 | 344 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ | 3840 | 3780 | 3680 | 3420 | 3170 | 3050 |
| $T \times 10^6$ | aper. Lad. | 2,23 | 1,76 | 1,40 | 1,31 | 1,26 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0 | 0,007 | 0,035 | 0,153 | 0,262 | 0,362 |
| $V_{2, \max.}$ | 3600 | 3570 | 3570 | 3700 | 3750 | 3900 |
| $V'$ | $-50$ | $-80$ | $-80$ | $+50$ | $+100$ | $+250$ |

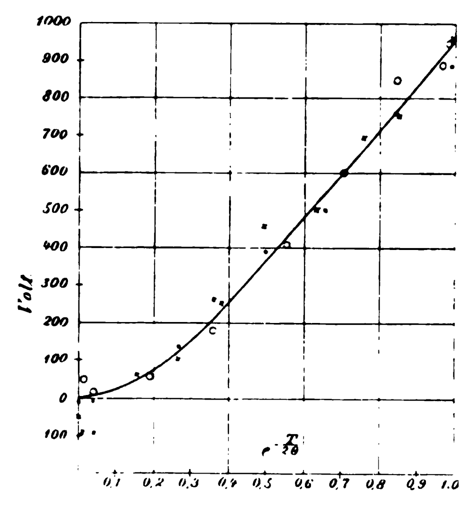
| $w$ | 322 | 241 | 163 | 95 | 55 | 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ | 2990 | 2930 | 2710 | 2620 | 2525 | 2465 |
| $T \times 10^6$ | 1,26 | 1,23 | 1,21 | 1,21 | 1,20 | 1,20 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0,388 | 0,492 | 0,630 | 0,765 | 0,856 | 0,992 |
| $V_{2, \max.}$ | 3890 | 4100 | 4140 | 4340 | 4400 | 4600 |
| $V'$ | $+240$ | $+450$ | $+490$ | $+690$ | $+750$ | $+950$ |

Tabelle 3.

$C_2 = 0{,}000415$ Mikrof., $L = 290000$ cm, $V_0 = 3550$ Volt.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $w$ | 1481 | 1222 | 868 | 504 | 323 | 189 | 91,2 | 23,5 | 6 |
| $V$ | 3780 | 3660 | 3230 | 2900 | 2680 | 2580 | 2500 | 2440 | 2440 |
| $T \times 10^6$ | 3,34 | 2,64 | 2,24 | 2,05 | 2,01 | 1,99 | 1,98 | 1,98 | 1,975 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0,014 | 0,060 | 0,186 | 0,369 | 0,571 | 0,712 | 0,856 | 0,961 | 0,989 |
| $V_{2,\,\text{max.}}$ | 3600 | 3560 | 3600 | 3730 | 3960 | 4150 | 4350 | 4380 | 4440 |
| $V'$ | +50 | +10 | +50 | +180 | +410 | +600 | +850 | +880 | +940 |

Ich fand also, wie Warburg, dass die Differenzen $V_{2,\,\text{max.}} - V_0$ mit wachsender Dämpfung abnehmen, um schliesslich bei aperiodischer Ladung zu verschwinden. Dagegen ist von einem directen Einflusse der Schwingungsdauer bei den Versuchen nichts zu bemerken.




Die in der letzten Reihe gegebene Differenz $V'$ ist für alle drei Serien dieselbe Function des Dämpfungsfactors $e^{-T/2\theta}$, wie aus den in der Figur gezeichneten Curven ersichtlich ist. Die Werte von $V'$ sind als Ordinaten, die dazu gehörigen Werte von $e^{-T/2\theta}$ als Abscissen aufgetragen. Zur Unterscheidung der den verschiedenen Tabellen entsprechenden Punkte sind die aus Tab. 1 mit ●, aus Tab. 2 mit ×, aus Tab. 3 mit ○ bezeichnet.

§ 4. Nun wurden die Grenzen der angewandten Oscillationen noch dadurch erweitert, dass ich auch die Capacität $C_2$ der zu ladenden Flasche variirte. Dazu benutzte ich einen Kohlrausch'schen Luftcondensator mit einer Capacität von 0,000 17 Mikrof. und drei Leydener Flaschen mit den folgenden Capacitäten: 0,000 505 Mikrof., 0,001 39 Mikrof. und 0,006 94 Mikrof. In jedem Falle ist die Capacität der Leitungsdrähte eingerechnet. Die Capacität der ladenden Flasche war dieselbe wie in § 3. Die Bedeutung der ersten Horizontalreihen in den folgenden Tabellen ist dieselbe wie vorhin, auf die der letzten Reihe werde ich nachher zu sprechen kommen.

Tabelle 4.

$C_2 = 0{,}000\,17$ Mikrof., $L = 190\,000$ cm, $V_0 = 3680$ Volt.

| $w$ | 1779 | 1412 | 1110 | 902 | 761 | 535 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ | 3680 | 3600 | 3360 | 3110 | 2930 | 2930 |
| $T \times 10^6$ | 2,01 | 1,48 | 1,30 | 1,22 | 1,19 | 1,15 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0,009 | 0,062 | 0,148 | 0,230 | 0,301 | 0,443 |
| $V_{2,\max.}$ | 3640 | 3750 | 3780 | 3750 | 3740 | 3970 |
| $V'$ | −40 | +70 | +100 | +70 | +60 | +290 |
| $\mathfrak{V}$ | 3630 | 3710 | 3690 | 3620 | 3570 | 3710 |
| $w$ | 409 | 331 | 204 | 147 | 86 | 6 |
| $V$ | 2660 | 2590 | 2440 | 2380 | 2380 | 2260 |
| $T \times 10^6$ | 1,13 | 1,12 | 1,11 | 1,11 | 1,11 | 1,11 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0,540 | 0,690 | 0,738 | 0,794 | 0,881 | 0,991 |
| $V_{2,\max.}$ | 4010 | 4080 | 4150 | 4180 | 4390 | 4410 |
| $V'$ | +330 | +400 | +470 | +500 | +710 | +730 |
| $\mathfrak{V}$ | 3690 | 3710 | 3690 | 3680 | 3810 | 3750 |

Tabelle 5.

$C_2 = 0{,}000\,505$ Mikrof., $L = 6000$ cm, $V_0 = 3700$ Volt.

| $w$ | 342 | 233 | 175 | 120 | 81 | 49 | 25,5 | 8,5 | 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ | 4026 | 4050 | 4050 | 3600 | 3300 | 2990 | 2745 | 2500 | 2440 |
| $T \times 10^6$ | aper. Lad. | aper. Lad. | 0,553 | 0,368 | 0,327 | 0,310 | 0,304 | 0,301 | 0,301 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0 | 0 | 0,008 | 0,135 | 0,264 | 0,468 | 0,679 | 0,880 | 0,985 |
| $V_{2,\max.}$ | 3705 | 3720 | 3750 | 3750 | 3830 | 4030 | 4240 | 4320 | 4450 |
| $V'$ | +5 | +20 | +50 | +50 | +130 | +330 | +540 | +620 | +750 |
| $\mathfrak{V}$ | 3705 | 3720 | 3750 | 3680 | 3680 | 3670 | 3820 | 3750 | 3790 |

Tabelle 6.

$C_2 = 0{,}000\,505$ Mikrof., $L = 48\,000$ cm, $V_0 = 3700$ Volt.

| $w$ | 702 | 483 | 292 | 240 | 175 | 82,5 | 53 | 19,6 | 1,8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ | 4050 | 3965 | 3480 | 3355 | 3050 | 2710 | 2590 | 2440 | 2420 |
| $T \times 10^6$ | aper. Lad. | 1,28 | 1,06 | 1,02 | 0,98 | 0,95 | 0,95 | 0,94 | 0,94 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0 | 0,056 | 0,200 | 0,281 | 0,410 | 0,640 | 0,771 | 0,908 | 0,992 |
| $V_{2,\,max.}$ | 3690 | 3814 | 3800 | 3914 | 3918 | 4045 | 4170 | 4240 | 4384 |
| $V'$ | −10 | +114 | +100 | +214 | +218 | +345 | +470 | +540 | +684 |
| $\mathfrak{V}$ | 3690 | 3780 | 3690 | 3750 | 3680 | 3660 | 3690 | 3670 | 3780 |

Tabelle 7.

$C_2 = 0{,}000\,505$ Mikrof., $L = 108\,000$ cm, $V_0 = 3700$ Volt.

| $w$ | 1360 | 937 | 726 | 547 | 365 | 259 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ | 4030 | 4030 | 3965 | 3660 | 3170 | 2990 |
| $T \times 10^6$ | aper. Lad. | aper. Lad. | 2,11 | 1,69 | 1,51 | 1,45 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0 | 0 | 0,025 | 0,117 | 0,278 | 0,416 |
| $V_{2,\,max.}$ | 3700 | 3700 | 3740 | 3760 | 3724 | 3890 |
| $V'$ | 0 | 0 | +40 | +60 | +24 | +190 |
| $\mathfrak{V}$ | 3700 | 3700 | 3730 | 3690 | 3570 | 3640 |

| $w$ | 147 | 91 | 38,5 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| $V$ | 2710 | 2500 | 2420 | 2360 |
| $T \times 10^6$ | 1,41 | 1,40 | 1,39 | 1,39 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0,615 | 0,745 | 0,883 | 0,990 |
| $V_{2,\,max.}$ | 4020 | 4010 | 4190 | 4320 |
| $V'$ | +320 | +310 | +490 | +620 |
| $\mathfrak{V}$ | 3650 | 3560 | 3630 | 3680 |

Tabelle 8.

$C_2 = 0{,}000\,505$ Mikrof., $L = 290\,000$ cm, $V_0 = 3550$ Volt.

| $w$ | 1253 | 941 | 781 | 496 | 302 | 196 | 102 | 25 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ | 3843 | 3600 | 3390 | 3050 | 2745 | 2620 | 2500 | 2380 | 2380 |
| $T \times 10^6$ | 3,74 | 2,85 | 2,63 | 2,41 | 2,33 | 2,31 | 2,295 | 2,29 | 2,29 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0,017 | 0,099 | 0,169 | 0,364 | 0,544 | 0,677 | 0,817 | 0,952 | 0,988 |
| $V_{2,\,max.}$ | 3560 | 3600 | 3610 | 3790 | 3860 | 4010 | 4130 | 4230 | 4310 |
| $V'$ | +10 | +50 | +60 | +240 | +310 | +460 | +580 | +680 | +760 |
| $\mathfrak{V}$ | 3550 | 3550 | 3520 | 3580 | 3540 | 3520 | 3620 | 3620 | 3670 |

Tabelle 9.

$C_2 = 0{,}00139$ Mikrof., $L = 48000$ cm, $V_0 = 3750$ Volt.

| $w$ | 713 | 495 | 237 | 149 | 86 | 62 | 51 | 20 | 1,8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ | 4640 | 4640 | 4330 | 3840 | 3355 | 3110 | 3020 | 2800 | 2680 |
| $T \times 10^6$ | aper. Lad. | aper. Lad. | 1,77 | 1,57 | 1,49 | 1,47 | 1,46 | 1,46 | 1,45 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0 | 0 | 0,112 | 0,295 | 0,514 | 0,621 | 0,678 | 0,859 | 0,987 |
| $V_{2,\,\max.}$ | 3730 | 3730 | 3870 | 4000 | 4080 | 4050 | 4080 | 4190 | 4280 |
| $V'$ | −20 | −20 | +120 | +250 | +330 | +300 | +330 | +440 | +530 |
| $\mathfrak{B}$ | 3730 | 3730 | 3810 | 3820 | 3770 | 3680 | 3660 | 3650 | 3650 |

Tabelle 10.

$C_2 = 0{,}00694$ Mikrof., $L = 48000$ cm, $V_0 = 3700$ Volt.

| $w$ | 122 | 95,1 | 75,2 | 65,9 | 50,4 | 40,4 | 23,7 | 7,8 | 1,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ | 7200 | 6770 | 6405 | 6360 | 5860 | 5510 | 5185 | 4940 | 4820 |
| $T \times 10^6$ | 2,80 | 2,64 | 2,56 | 2,52 | 2,49 | 2,47 | 2,45 | 2,44 | 2,44 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0,165 | 0,267 | 0,364 | 0,415 | 0,513 | 0,586 | 0,730 | 0,894 | 0,981 |
| $V_{2,\,\max.}$ | 3770 | 3860 | 3930 | 3920 | 3990 | 3930 | 4040 | 4210 | 4300 |
| $V'$ | +70 | +160 | +230 | +220 | +290 | +230 | +340 | +510 | +600 |
| $\mathfrak{B}$ | 3680 | 3700 | 3720 | 3670 | 3680 | 3590 | 3600 | 3650 | 3660 |

Tabelle 11.

$C_2 = 0{,}00694$ Mikrof., $L = 290000$ cm, $V_0 = 3450$ Volt.

| $w$ | 318,5 | 263,7 | 195 | 135 | 90 | 45 | 27,2 | 11,7 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ | 6770 | 6420 | 5920 | 5550 | 5185 | 4880 | 4760 | 4510 | 4420 |
| $T \times 10^6$ | 7,01 | 6,63 | 6,30 | 6,13 | 6,03 | 5,99 | 5,98 | 5,98 | 5,97 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0,144 | 0,219 | 0,346 | 0,489 | 0,632 | 0,791 | 0,868 | 0,941 | 0,979 |
| $V_{2,\,\max.}$ | 3490 | 3520 | 3590 | 3720 | 3810 | 3930 | 4000 | 3940 | 3940 |
| $V'$ | + 40 | + 70 | +140 | +270 | +360 | +480 | +550 | +490 | +490 |
| $\mathfrak{B}$ | 3420 | 3420 | 3420 | 3490 | 3500 | 3530 | 3550 | 3460 | 3440 |

Auch hier haben wir also dasselbe Resultat, nämlich in jeder Reihe einen bedeutenden Einfluss der Dämpfung, aber keinen directen Einfluss der Schwingungsdauer, obwohl dieselbe zwischen den weiten Grenzen von $7{,}01 \times 10^{-6}$ sec und $0{,}30 \times 10^{-6}$ sec variirt wurde. Für dasselbe $e^{-T/2\theta}$ erhalten wir in allen Tabellen praktisch dieselbe Differenz $V'$.

§ 5. Dieses Ergebnis, nach welchem die Differenz

$$V' = V_{2,\,\mathrm{max.}} - V_0$$

von der Schwingungsdauer unabhängig ist, spricht gegen die von Warburg geäusserte Ansicht, nach welcher jene Differenz von einer kleinen, auch bei ultravioletter Bestrahlung noch übrig bleibenden Verzögerung herrührt, und legt die Frage nahe, ob der Wert $V_{2,\,\mathrm{max.}}$ nach der Formel

$$V_{2,\,\mathrm{max.}} = \overline{V}\left(1 + e^{-\frac{T}{2\vartheta}}\right)$$

den Versuchsbedingungen entsprechend genau berechnet wird. Dies scheint bei näherer Prüfung nicht der Fall zu sein. Bei der Ableitung der Formel ist angenommen worden, dass zur Zeit $t = 0$, d. h. beim Anlegen der inneren Belegung von 1 an die von 2, $V_2 = 0$ und $V_1 = V$ ist. Nun wird bei dem Versuch eine mit der inneren Belegung von 2 verbundene Feder ausgelöst, worauf sie einen Erdcontact verlässt und demnächst mit der inneren Belegung von 1 in metallische Verbindung kommt. Ehe aber das letztere geschieht, springt ein Funke von 1 zur Feder über und in dem Zeitintervall zwischen dem Eintritt des Funkens und dem metallischen Contact werden die Oscillationen bereits ganz oder zum Teil abgelaufen sein. Wenn nun durch den Funken die grosse Flasche noch nicht vollständig in die kleine entladen wird, dann muss der grösste Wert, auf welchen bei den Oscillationen das Potential von 2 sich erhebt, kleiner sein, als der nach der obigen Formel berechnete Wert $V_{2,\,\mathrm{max.}}$

§ 6. Folgender Versuch zeigt, dass in der That die grosse Flasche durch einen Funken nicht vollständig in die kleine entladen wird. Der Aufbau war, soweit wie möglich, derselbe wie bei den vorigen Versuchen. Benutzt wurden die grosse Flasche von der Capacität $C_1 = 0{,}00568$ Mikrof. und der Kohlrausch'sche Luftcondensator, dessen kleine Capacität während der Versuche variirt wurde. Die beiden waren bis auf eine Funkenstrecke leitend miteinander verbunden; auch befand sich der elektrolytische Widerstand in der Leitung. Das Potential der grossen Flasche wurde langsam gesteigert und ihre Potentialdifferenz in dem Augenblicke abgelesen, in welchem der Funke übersprang. An dem Luftcondensator wurde dann die Potentialdifferenz sobald wie möglich abge-

lesen. Durch unabhängige Beobachtungen wurde die, allerdings geringe, Aenderung des Potentials infolge mangelhafter Isolation bestimmt und dann durch Extrapolation das richtige Potential des Luftcondensators im Augenblicke des Funkenüberganges berechnet.

Nun zeigte sich, dass in keinem Falle das Potential des kleinen Condensators das berechnete Durchschnittspotential $\overline{V}$ erreichte, sondern kleiner, etwa 0,82 dieses Wertes war. Von dem eingeschalteten Widerstande, der Capacität und der Länge der Funkenstrecke war diese Zahl unabhängig.

§ 7. Bei unserer mangelhaften Kenntnis der Funkenentladung scheint es nicht möglich, eine theoretische Formel an Stelle der von Warburg benutzten auszuarbeiten. Ich will mich daher begnügen, auf eine empirische Formel hinzuweisen, die sich auf alle gegebenen Resultate anwenden lässt und für alle Dämpfungen dasselbe Entladungspotential ergiebt. Die Differenz $V'$ kann nämlich durch die Formel

$$V' = \alpha \, e^{-\frac{T}{2\theta}} \, V_{2,\,\text{max.}}$$

dargestellt werden, wo $\alpha$ eine Constante, die kleiner als 1 ist, bedeutet. In der That giebt dieser Wert von $V_{2,\,\text{max.}}$ abgezogen ein Potential

$$\mathfrak{B} = \overline{V}\left(1 - \alpha \, e^{-\frac{T}{2\theta}}\right)\left(1 + e^{-\frac{T}{2\theta}}\right),$$

welches in allen Fällen mit dem statischen Funkenpotential nahezu übereinstimmt.

$\mathfrak{B}$ ist in den Tab. 4—11 unter der Annahme, dass $\alpha = 0{,}15$ ist, berechnet und in der letzten Horizontalreihe derselben gegeben. Auch für die Tab. 1—3 ergiebt sich eine gleich gute Uebereinstimmung, wenn $\alpha = 0{,}20$ gesetzt wird. Es mag darauf hingewiesen werden, dass zwischen den beiden Beobachtungsserien eine geraume Zeit verflossen und auch der Aufbau etwas verändert war.

Aus der empirischen Formel lässt sich sogleich ablesen, dass bei derselben Grösse der Funkenstrecke die Differenz $V'$ nur von der Dämpfung abhängt und ferner, dass dieselbe bei wachsender Funkenstrecke, d. h. wachsendem statischen Funkenpotential, diesem proportional wachsen muss.

Die folgenden Versuchsreihen, in denen der Aufbau der-

selbe war, wie in § 3 beschrieben wurde, zeigen, dass dies in der That der Fall ist.

Tabelle 12.

$C_2$ = 0,00017 Mikrof., $L$ = 190000 cm, $V_0$ = 4600 Volt.

| $w$ | 1584 | 1247 | 944 | 691 | 386 | 193 | 78 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ | 4640 | 4450 | 3970 | 3660 | 3290 | 3050 | 2990 | 2870 |
| $T \times 10^6$ | 1,66 | 1,36 | 1,24 | 1,17 | 1,13 | 1,11 | 1,11 | 1,11 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0,030 | 0,107 | 0,212 | 0,340 | 0,561 | 0,751 | 0,891 | 0,991 |
| $V_{2,\,max.}$ | 4680 | 4830 | 4710 | 4810 | 5360 | 5230 | 5550 | 5600 |
| $V'$ | +80 | +230 | +110 | +210 | +760 | +630 | +950 | +1000 |
| $\mathfrak{B}$ | 4660 | 4760 | 4570 | 4560 | 4610 | 4640 | 4790 | 4770 |

Tabelle 13.

$C_2$ = 0,00017 Mikrof., $L$ = 190000 cm, $V_0$ = 3680 Volt.

| $w$ | 1779 | 1412 | 1110 | 902 | 761 | 535 | 409 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ | 3680 | 3600 | 3360 | 3110 | 2930 | 2930 | 2660 |
| $T \times 10^6$ | 2,01 | 1,48 | 1,30 | 1,22 | 1,19 | 1,15 | 1,13 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0,009 | 0,062 | 0,148 | 0,230 | 0,301 | 0,443 | 0,540 |
| $V_{2,\,max.}$ | 3640 | 3750 | 3780 | 3750 | 3740 | 3970 | 4010 |
| $V'$ | −40 | +70 | +100 | +70 | +60 | +290 | +330 |
| $\mathfrak{B}$ | 3630 | 3710 | 3690 | 3620 | 3570 | 3710 | 3690 |

| $w$ | 331 | 204 | 147 | 86 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| $V$ | 2590 | 2440 | 2380 | 2380 | 2260 |
| $T \times 10^6$ | 1,12 | 1,11 | 1,11 | 1,11 | 1,11 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0,690 | 0,738 | 0,794 | 0,881 | 0,991 |
| $V_{2,\,max.}$ | 4080 | 4150 | 4180 | 4390 | 4410 |
| $V'$ | +400 | +470 | +500 | +710 | +730 |
| $\mathfrak{B}$ | 3710 | 3690 | 3680 | 3810 | 3750 |

Tabelle 14.

$C_2$ = 0,00017 Mikrof., $L$ = 190000 cm, $V_0$ = 2850 Volt.

| $w$ | 1551 | 1005 | 893 | 658 | 358 | 175 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ | 2870 | 2500 | 2440 | 2200 | 1950 | 1830 | 1710 |
| $T \times 10^6$ | 1,65 | 1,26 | 1,22 | 1,165 | 1,12 | 1,11 | 1,11 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0,033 | 0,186 | 0,235 | 0,361 | 0,580 | 0,772 | 0,991 |
| $V_{2,\,max.}$ | 2910 | 2910 | 2950 | 2930 | 3020 | 3180 | 3340 |
| $V'$ | +60 | +60 | +100 | +80 | +170 | +330 | +490 |
| $\mathfrak{B}$ | 2890 | 2820 | 2850 | 2770 | 2750 | 2810 | 2840 |

Tabelle 15.

$C_2$ = 0,00017 Mikrof., $L$ = 190000 cm, $V_0$ = 1150 Volt.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $w$ | 1600 | 994 | 642 | 350 | 191 | 62,5 | 6 |
| $V$ | 1110 | 980 | 920 | 830 | 750 | 720 | 700 |
| $T \times 10^6$ | 1,35 | 1,19 | 1,14 | 1,12 | 1,11 | 1,11 | 1,11 |
| $e^{-T/2\theta}$ | 0,108 | 0,297 | 0,475 | 0,667 | 0,804 | 0,935 | 0,991 |
| $V_{2,\ max.}$ | 1206 | 1246 | 1316 | 1307 | 1326 | 1365 | 1366 |
| $V'$ | +56 | +96 | +166 | +157 | +176 | +215 | +216 |
| $\mathfrak{V}$ | 1187 | 1190 | 1192 | 1176 | 1165 | 1171 | 1164 |

Bei der Bestimmung des statischen Funkenpotentials wurde bei den beiden grössten Funkenstrecken unter Beibehaltung derselben Entfernung der beiden Zinkkugeln eine grössere Capacität an die Stelle des Luftcondensators gesetzt, da der letztere für diese Funkenstrecken höchst unsichere statische Funkenpotentiale lieferte. Im übrigen wurde in diesen Versuchsreihen durchweg der Luftcondensator als 2 angewandt.

Dieselben Resultate für die Abhängigkeit von $V'$ von der Schlagweite erhielt ich auch bei der Einschaltung anderer Selbstpotentiale.

Nimmt man nun auf Grund der in §§ 3 und 4 beschriebenen Versuche, welche zeigen, dass $V'$ von $T$ unabhängig ist, als erwiesen an, dass eine Verzögerung auch bei den sehr schnellen Oscillationen nicht stattfindet, so würden uns die in der letzten Reihe der Tabellen gegebenen Werte $\mathfrak{V}$ die Ausdrücke für die wahren Werte von $V_{2,\ max.}$ angeben, welche dann mit dem statischen Funkenpotential identisch sind, d. h. die Entladung der kleinen Flasche tritt durch die ultraviolett bestrahlte Funkenstrecke ein, sobald das statische Funkenpotential erreicht ist.

Berlin, Physik. Institut, Juni 1901.

(Eingegangen 10. Juni 1901.)

## 8. *Der elektrisch geglühte „schwarze" Körper; von O. Lummer und F. Kurlbaum.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

---

Wir haben seinerzeit in den Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin eine kurze Beschreibung des von uns construirten *elektrisch geglühten* absolut schwarzen Körpers gegeben.[1]) Nachdem sich diese Construction jahrelang bewährt hat und die mit diesem Körper erhaltenen Resultate als die der *schwarzen* Strahlung anerkannt worden sind, möchten wir, um den mancherlei Anfragen gerecht zu werden, eine ausführliche Beschreibung dieses „schwarzen" Körpers geben.

Nach einer Folgerung Kirchhoff's aus seinem berühmten Gesetze von der Absorption und Emission des Lichtes ist im Innern eines Hohlraumes von gleichtemperirten Wänden die Strahlungsdichtigkeit dieselbe, als ob die Wände absolut schwarz im Sinne Kirchhoff's wären.

Um daher die schwarze Strahlung dem Experimente zugänglich zu machen, braucht man nur einen Hohlraum aus undurchlässiger Masse auf überall gleiche Temperatur zu bringen und seine Strahlung durch eine kleine Oeffnung nach aussen gelangen zu lassen.[2]) Auf diese Weise gelang es nachzuweisen, dass die Gesamtstrahlung des absolut schwarzen Körpers thatsächlich proportional der *vierten* Potenz der absoluten Temperatur fortschreitet.[3])

Für niedere Temperaturen ist die Verwirklichung des schwarzen Körpers relativ einfach, da man leicht doppelwandige Gefässe construiren kann, bei denen das innere, in Gestalt einer Hohlkugel, durch ein Rohr mit der äusseren Luft com-

---

1) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Verhandl. d. Physik. Gesellsch. zu Berlin **17**. p. 106—111. 1898.

2) W. Wien u. O. Lummer, Wied. Ann. **56**. p. 451—456. 1895.

3) O. Lummer u. E. Pringsheim, Wied. Ann. **63**. p. 395—410. 1897 und Ann. d. Phys. **3**. p. 159—160. 1900.

municirt und deren Zwischenraum durch den Dampf siedenden Wassers, durch Eis, feste Kohlensäure, flüssige Luft etc. auf überall gleichmässiger Temperatur erhalten werden kann. Natürlich wird man das Innere des strahlenden Gefässes künstlich mittels Lampenrusses oder Platinchlorids schwärzen, um der schwarzen Strahlung trotz der notwendigen Oeffnung so nahe als möglich zu kommen.

Zur Erreichung höherer Temperaturen war man auf Salpeterbäder angewiesen, welche bestenfalls noch bei 700° C. anwendbar sind. Darüber hinaus musste man zum Chamotteofen greifen, der vermittelst Kohle- oder Gasfeuerung geheizt wird. Abgesehen davon, dass man über eine Temperatur von 1400° C. kaum hinauskommt, stellen sich bei dieser Art der Feuerung zwei wesentliche Schwierigkeiten ein.

Einmal ist es selbst mit Hülfe eines doppelwandigen Chamotteofens unmöglich, im strahlenden Hohlkörper eine vollkommen gleichmässige Temperaturverteilung zu erreichen; ferner verursacht die intensive Gasfeuerung mancherlei Uebelstände und bringt starke Temperaturschwankungen mit sich, die störend auf die empfindlichen bolometrischen wie galvanometrischen Messapparate einwirken.

Deshalb stellten wir uns die Aufgabe, einen schwarzen Körper zu construiren, bei dem der elektrische Strom als Heizquelle dient und der als fertiger Apparat in handlicher Form jederzeit gebrauchsfähig ist. Nach verschiedenen Vorversuchen haben wir diesem *„elektrisch geglühten“* schwarzen Körper die aus den Figuren ersichtliche Form gegeben. Seine Herstellung ist folgende:

Ein etwa 0,01 mm dickes Platinblech wird zu einem Cylindermantel von 40 cm Länge und 4 cm Durchmesser geformt, indem die Ränder des Bleches im Knallgasgebläse auf einer Breite von 1 mm zusammengeschweisst werden. Man bedient sich hierzu eines passenden Messingrohres als Unterlage. Um den Strom gleichmässig zu verteilen, sodass die Stromlinien parallel der Cylinderaxe verlaufen, sind die beiden Enden des Platinrohres ringsum durch angeschweisste dickere Platinbleche verstärkt. An diese dickeren Ringe werden diametral gegenüber die Zuleitungsbleche *b* (Fig. 3) geschweisst, welche zwischen die Klemmbacken des Statives geklemmt

werden, denen der elektrische Strom durch dicke Kabel zugeführt wird.

In diesen Heizmantel aus dünnem Platinblech passt eng anschliessend das innere der beiden in Fig. 1 gezeichneten Rohre aus schwer schmelzbarer Masse, welches die schwarze Strahlung liefern soll.

Dieses von der Kgl. Porzellanmanufactur in Charlottenburg hergestellte Rohr von 2 mm Wandstärke trägt fest eingebrannt in seiner Mitte eine Querwand 7 und eine Reihe von Diaphragmen 1—6, von denen das letzte 6 nahe der Querwand sitzt. In diesem von 6 und 7 gebildeten Hohlraum befindet sich kurz vor der Querwand die Lötstelle des Thermoelementes nach Le Chatelier. Die Drähte des Elementes

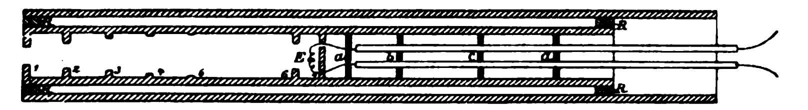


Fig. 1.

gehen zunächst durch enge Oeffnungen der festen Querwand und unmittelbar dahinter durch zwei Oeffnungen einer beweglichen Wand, welche einen solchen Abstand voneinander haben oder so orientirt sind, dass jedenfalls eine directe Durchsicht vermieden ist. Von dieser beweglichen Wand an werden die Drähte durch enge Röhrchen getragen, welche ebenfalls aus schwer schmelzbarer Masse gefertigt sind und auf welche eine Reihe von losen Querwänden *a*, *b*, *c*, *d* geschoben werden.

Damit diese Wände sich nicht gegeneinander verschieben, wird hinter jeder über das Porcellanröhrchen ein Platinröhrchen von geeigneter Länge geschoben.

Das Innere des Strahlungsrohres ist mittels einer Mischung aus Chrom-Nickel- und Kobaltoxyd geschwärzt, welche Schwärzung selbst Temperaturen über 1500° C. Stand hält.

Der Platinheizmantel ist so viel länger als das Strahlungsrohr, dass das hintere Ende flach zusammengedrückt, das vordere Ende aber conisch verjüngt werden kann, um noch gerade der aus dem vordersten engsten Diaphragma 1 austretenden Strahlung freien Durchgang zu gestatten (vgl. Fig. 1).

Zum Schutz gegen den Wärmeverlust durch Ausstrahlung ist über das Platinrohr an beiden Enden eng anliegend je ein Ring *R* (Fig. 1) geschoben und über diese Ringe wiederum ein passendes Rohr aus feuerfester Masse, sodass zwischen beiden Rohren ein Hohlraum entsteht. Zum weiteren Schutz ist entweder dieses Ueberstülprohr mit Asbestpappe umgeben oder noch mit einem zweiten Ueberstülprohr und Ringen aus feuerfester Masse versehen, sodass ein zweiter Luftraum entsteht.

Diese doppelte Lufthülle ist erforderlich, will man den Körper mit einem Strom von weniger als 100 Amp. Stärke auf die höchste zulässige Temperatur von 1520° C. bringen. Oberhalb dieser Temperatur beginnt auch die von der Kgl. Porzellanmanufactur eigens zu diesem Zwecke verwandte Masse weich zu werden. Auch fängt diese Masse dann an leitend zu werden, sodass das Thermoelement beim Wenden des Heizstromes einen Unterschied zeigt, der bei 1500° kaum merklich ist, bei 1550° etwa 25° erreicht.

Aus Figg. 2 und 3 ist die Montirung und Stromzuführung dieses schwarzen Körpers (*K*) ersichtlich. Die mit Stellschrauben versehene Schieferplatte trägt zwei Paar Klemmbacken aus Messing und zwei den schwarzen Körper haltende Schieferstützen. Die Einrichtung der Klemmbacken ist aus der Fig. 2 genügend zu erkennen. Fig. 3 zeigt den montirten schwarzen Körper noch einmal, von vorn gesehen, sodass man in die strahlende Oeffnung blickt. Ausser den Klemmvorrichtungen (*a*) für das Platinheizrohr und denjenigen (*c*) für die Stromzuführungen hat jedes Paar von Klemmbacken noch eine Klemme *s* (Figg. 2 und 3), um die Spannung an den Enden des Heizrohres messen und constant halten zu können.

Die Enden des Thermoelementes gehen mit den angelöteten Kupferdrähten in das mit Filz umkleidete doppelwandige Eisgefäss *G*, aus dem die Kupferdrähte zum Pyrometer *P* führen.

Die grosse Länge ist dem schwarzen Körper gegeben worden, weil infolge der starken Wärmeableitung an den Enden des Körpers doch nur das mittlere Stück auf gleichmässiger Temperatur gehalten werden kann. Dies mittlere Stück wird allein als Strahlungsquelle benutzt und demgemäss sind die Blenden angeordnet und ihre Oeffnungen gewählt. Der Durchmesser der strahlenden Blende 1 (Fig. 1) beträgt nur 1 cm.

Ausserdem wird vor diese Oeffnung ein wassergespültes Diaphragma (die Messblende) mit noch engerer Oeffnung gestellt. Bei richtiger Justirung unseres in etwa 30 cm Entfernung befindlichen Flächenbolometers gelangen zu ihm nur Strahlen von dem hinter der Blende 5 (Fig. 1) liegenden Hohlraum, während die Blenden 1—5 vom Bolometer aus nicht gesehen werden können.

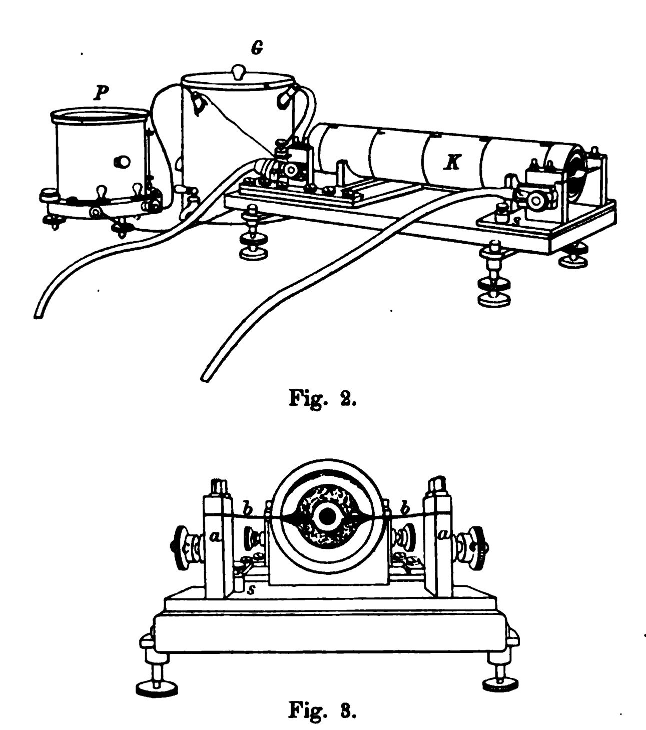



Fig. 2.

Fig. 3.

Die Diaphragmenreihe 1—5 schützt die wirksamen Teile des schwarzen Körpers sowohl vor den heftigen Luftcirculationen an der Oeffnung, wie vor der Ausstrahlung zu den kälteren Teilen. Noch besser ist die strahlende Querwand 7 gegen beide Uebelstände durch die dahinter befindlichen Querwände *a*, *b*, *c* etc. geschützt.

Die erreichte Temperaturgleichheit des allein zur Strahlung beitragenden Hohlraumes ist eine überraschende. Zur Beurteilung der Temperaturverteilung bedient man sich mit Vor-

teil der *Helligkeitsverteilung* im Innern des strahlenden Hohlraumes.

Ehe wir zu diesem in seiner Anordnung immerhin complicirten Körper übergingen, benutzten wir einfach den Heizcylinder aus blankem Platin direct als strahlenden Körper, indem wir eine Querwand aus Porzellan einschoben und die Enden des Platincylinders, wie oben beschrieben, vorn zu einer engen Oeffnung und hinten ganz schlossen. Erhält man auch hier eine der schwarzen ähnliche Strahlung, so nimmt man, durch die Messöffnung in den Hohlcylinder sehend, doch noch grosse Helligkeitsdifferenzen wahr, weil das Platin stark reflectirt. Sobald man aber das Platinrohr innen mit einer Lösung von Eisensulfat bestreicht, welches sich beim Erhitzen in Eisenoxyduloxyd verwandelt, verschwinden auch hier die Helligkeitsdifferenzen fast vollkommen, und man glaubt in einen mit Nebel angefüllten Raum zu blicken.

Das Auge vermag eben Gegenstände nur mit Hülfe von Helligkeits- oder Färbungsdifferenzen wahrzunehmen; wo beide fehlen, hört für das Auge das Trennungsvermögen auf.

Um dieses photometrische Kriterium zur Beurteilung der Temperaturgleichheit im wirksamen Hohlraum unseres schwarzen Körpers voll und ganz auszunützen, haben wir kurz vor der strahlenden Querwand 7 noch die Blende 6 angebracht, gleichzeitig dadurch *einen Hohlraum im Hohlraum* bildend. Hebt sich im stationären Zustande die Blende 6 weder von der Rückwand 7 noch vom cylindrischen Teile des Rohres zwischen 5 und 6 ab, so darf die Temperaturgleichheit als eine vollkommene angesehen werden, da die photometrische Helligkeit mit einer sehr hohen Potenz der absoluten Temperatur fortschreitet.

Sind $H_1$ und $H_2$ die photometrischen Helligkeiten eines blanken Platinbleches bei den zugehörigen absoluten Temperaturen $T_1$ und $T_2$, wobei stets $T_2 - T_1$ relativ klein sei, so kann

$$\frac{H_1}{H_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^x$$

gesetzt werden, sodass $x$ die gesuchte Potenz für das kleine benutzte Temperaturintervall ist. Wir haben so, bei verschiedenen Temperaturen $T$ beginnend, auf photometrischem Wege die zu benachbarten Temperaturen gehörigen Hellig-

eiten bestimmt und die in der folgenden Tabelle angegebenen
Verte der Potenz $x$ gefunden.[1])

| $T$ abs. | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1400 | 1600 | 1900 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x$ | 30 | 25 | 21 | 19 | 18 | 15 | 14 |

Aus diesem rapiden Anwachsen der photometrischen
[elligkeit mit der Temperatur geht hervor, dass die Beurteilung
ıit dem blossen Auge genügt, um aus der Helligkeits-
uf die Temperaturverteilung im strahlenden Hohlraum zu
:hliessen.

Thatsächlich verläuft die Erscheinung wie folgt. Wird
er Körper elektrisch angeheizt, so sieht man bei beginnender
:otglut anfangs sowohl das Thermoelement wie auch das
kritische" Diaphragma 6 scharf und deutlich sich vom Hinter-
rund der Cylinderwand abheben. Je näher man aber dem
tationären Zustand kommt, um so kleiner werden die Hellig-
eitsdifferenzen, und im stationären Zustand verschwinden sie
*ollkommen.*

Hand in Hand damit geht folgende Erscheinung. Anfangs
at man ein ganz richtiges Urteil über die Tiefe des Rohres
on 1—7 und alle einzelnen Teile heben sich perspectivisch
nd plastisch vom Hintergrund los. Sobald aber der statio-
äre Zustand und damit die Helligkeitsgleichheit erreicht ist,
cheinen die vorderen Diaphragmen 1—5 an Tiefenabstand
ugenommen zu haben, und die Hinterwand 7 scheint bis
ach 5 vorgerückt zu sein. Bei manchen Temperaturen, denn
icht für alle ist das optische Phänomen gleich gut, kann man
uch das Diaphragma 5 gerade nur eben noch vom diffus
euchtenden Hintergrund unterscheiden.

Es ist somit erwiesen, dass der strahlende Hohlraum
ieses elektrischen schwarzen Körpers gleichmässige Tem-
eratur hat, also auch die wahre schwarze Strahlung liefert.
'erner aber kann man sicher sein, dass das Thermoelement
ie Temperatur seiner Umgebung und damit die der schwarzen
trahlung anzeigt, welche man bei der Untersuchung benutzt.

1) O. Lummer und F. Kurlbaum, Verhandl. d. Deutsch. Physik.
lesellsch. 2. Nr. 8. p. 89—92. 1900.

Trotz der grossen Sicherheit, mit welcher man aus der Helligkeitsgleichheit auf die Temperaturgleichheit und aus dieser wiederum auf die Schwärze der strahlenden Teile schliessen kann, wurde doch noch direct die Strahlung dieses cylindrischen Hohlraumes mit derjenigen eines kugelförmigen Hohlraumes verglichen, der in einem Salpeterbade bis zu nahe 900° abs. gleichmässig erhitzt werden konnte. Der Versuch ergab, dass nicht nur die Gesamtstrahlung beider Körper identisch ist, sondern dass auch die Teilstrahlungen im Spectralgebiet bis zu Wellen von 18 $\mu$ und darüber[1]) miteinander übereinstimmten.

Wir müssen daher die von Hrn. Paschen[2]) und namentlich von Hrn. H. Wanner[3]) gegen den von uns construirten elektrischen schwarzen Körper erhobenen Einwände als unbegründet zurückweisen. Paschen und Wanner haben ihrem schwarzen Körper ganz andere Dimensionen gegeben und ausserdem die als Kriterium der gleichmässigen Temperatur und Schwärzung so wichtige Blende 6 (Fig. 1) fortgelassen. Ihre Erfahrungen beziehen sich also nicht auf unseren Körper und wir können ihre Versuche nicht als Prüfung unseres schwarzen Körpers anerkennen. Mindestens sehen wir keinen Widerspruch in der jetzt als richtig erwiesenen Annahme, dass der beschriebene Körper die schwarze Strahlung vollkommener liefert als der von ihnen nachgebildete.

Charlottenburg, 11. Juni 1901.

1) Vgl. O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 2. p. 170. 1900.

2) F. Paschen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 4 ff. 1899.

3) H. Wanner, Ann. d. Phys. 2. p. 149. 1900.

(Eingegangen 13. Juni 1901.)

## 9. *Untersuchungen an Inductorien an Hand der Bestimmungsstücke derselben;* *von Fr. Klingelfuss.*

(Aus den Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel, Bd. XIII.)

Durch eine Reihe der wichtigsten Entdeckungen der letzten Jahrzehnte wurde das Interesse für das Inductorium wieder mehr in den Vordergrund gerückt. Kurz nach der Entdeckung der *X*-Strahlen war eine so grosse Nachfrage nach Inductorien, dass die damals für die Anfertigung solcher Apparate eingerichteten wenigen Werkstätten nicht in der Lage waren, den augenblicklichen Bedarf zu decken. Die Folge davon war, dass sich auch die Technik mehr für diese Apparate zu interessiren begann. Die auf Erfahrung begründeten Constructionsregeln waren nicht allgemein bekannt und rationelle Anhaltspunkte für den Bau solcher Apparate waren in der Literatur nirgends zu finden.[1]) Man kannte nicht die Abhängigkeit der Funkenlänge von der Windungszahl, nicht den Einfluss grösserer oder kleinerer Eisenmassen, nichts Bestimmtes über die für verschiedene Funkenlängen erforderliche elektromotorische Kraft in der secundären Spule und nicht zuletzt, nichts über den Einfluss der Condensatoren bei den in Betracht kommenden Vorgängen und man hatte nur eine unklare Vorstellung über diese Vorgänge selbst.

Um daher nicht auf ein unsicheres Umhertasten angewiesen zu sein, habe ich es unternommen, von Grund auf die Bedingungen an den Bestimmungsstücken solcher Apparate zu untersuchen. Die bei dieser Gelegenheit gemachten Beobachtungen gaben mir dann die Möglichkeit an die Hand, den bisherigen Inductorien in ihrer Leistung sehr weit überlegene Apparate herzustellen. Ich komme einem mehrfach ausgesprochenen Wunsche nach, indem ich die Resultate meiner Beobachtungen im Nachstehenden veröffentliche.

1) H. du Bois, Magnetische Kreise, § 178—179, Berlin 1894.

### I. Funkenlänge und Windungszahl.

Stellt man sich Sätze von Spulen von bestimmter Anzahl gut isolirter Windungen her, und bringt dieselben als secundäre Wicklung nach und nach auf einen Eisenkern, welcher mit einer primären Wicklung versehen ist, und welcher durch die ganze Versuchsreihe *auf gleiche Magnetisirung* gebracht wird, so findet man, *dass die Funkenlänge der secundären Spulen mit der Windungszahl in gleichem Verhältnis wächst.*

Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Capacität des Condensators während der Versuchsreihe nicht verändert werde.

Vergleicht man die Funkenlänge, welche bei Anwendung von stabförmigen Eisenkernen beobachtet worden ist, mit der Funkenlänge, welche man mit der gleichen Anzahl secundärer Windungen erhält, wenn der stabförmige Eisenkern durch einen nahezu geschlossenen Eisenkern ersetzt wird, Fig. 1, so findet man, dass bei letzterem die Funkenlänge erheblich grösser ausfällt. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind in der Tab. I zusammengestellt, und zwar enthält die erste Reihe die Windungszahlen $n_2$ der secundären Spule, die zweite und dritte die zugehörigen Funkenlängen ($f_2$), a) für stabförmige, und b) für nahezu geschlossene Eisenkerne.

Tabelle I.

| | $n_2$ | 6000 | 8000 | 10000 | 12000 | 14000 | 16000 | 18000 | 20000 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ($f_2$) | a) | 6 | 8½ | 11 | 13½ | 16 | 18½ | 21 | 23½ cm |
| | b) | 7½ | 12½ | 17½ | 22½ | 27½ | 32½ | 37½ | 42½ " |

Es unterliegt keinem Zweifel, dass bei gleicher Magnetisirung und Windungszahl mit dem geschlossenen oder doch nahezu geschlossenen Eisenkern eine stärkere Inductionswirkung stattfindet, insbesondere sind die damit erzielten Funkenentladungen auch bedeutend dicker (von grösserer Stromstärke) als das bei stabförmigen Eisenkernen der Fall ist. Auf dieses Resultat hat Hr. du Bois[1]) schon hingewiesen, es wird aber hier zum erstenmal experimentell bestätigt.

Der Spalt (Luftstrecke) bei $C$ in diesem Eisenkern musste 1 cm lang sein, um die Maximalwirkung zu erhalten. Bei ganz geschlossenem Eisen ging die Leistung erheblich zurück.

1) H. du Bois, Magnetische Kreise, p. 293, Berlin 1894.

Hr. Veillon[1]) hat an einem von mir hergestellten Inductorium mit nahezu geschlossenem Eisenkern Messungen angestellt über den Einfluss der grösseren oder kleineren Luftstrecke auf die Induction. Der Eisenkern des hierzu verwendeten Inductoriums hatte die in Fig. 1 abgebildete Form. Das obere Joch $D D_1$ liess sich entfernen, wodurch die Luftstrecke für die Schliessung der magnetischen Kraftlinien 23 cm lang wurde. Auf diese Weise konnte die Messung für eine Luftstrecke von 1 cm und von 23 cm ausgeführt werden. Hier-

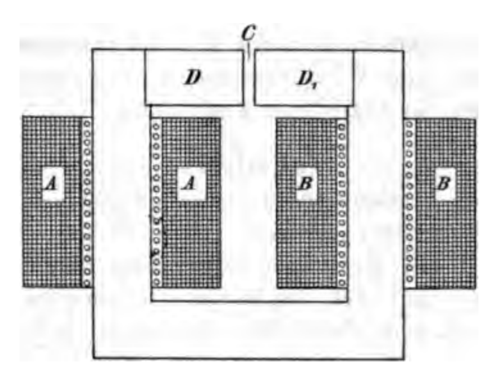



Fig. 1.

bei hat er gefunden, dass die Induction etwa dreimal grösser ist bei einer Luftstrecke von 1 cm als bei einer solchen von 23 cm Länge.

Mit einem Eisenkern von geschlossener Form kann man die Beobachtungen über $42^1/_2$ cm Funkenlänge hinaus nur fortsetzen, wenn man der U-Form des Kernes ausserordentliche Dimensionen giebt; weil die auf beiden Schenkeln untergebrachten Spulenhälften *A* und *B* Fig. 1 sich mit ihren Windungen höchster Potentialdifferenz infolge dieser Anordnung derart nähern, dass bei weiterer Steigerung der Funkenlänge (Spannung) Entladungen zwischen den beiden Spulen stattfinden. Es ist also eine rein constructive Sache, grössere Apparate mit geschlossenem Eisenkern zu versehen. Bei diesen Messungen waren die Spulen mitsamt dem Eisenkern in einem

1) Henri Veillon, Archives des sciences physiques et naturelles, cent troisième année, Genf 1898.

flüssigen Isolator untergebracht. Der Unannehmlichkeiten halber, die flüssige Isolatoren mit sich bringen, habe ich später die gleichen Spulen in einen festen Isolator eingebettet, durfte alsdann jedoch die maximale Funkenlänge nicht über 35 cm steigern, wegen der grossen Nähe des Eisens in Bezug auf die Pole der Spulen, von wo aus bei weiterer Steigerung der Funkenlänge Entladungen auf das Eisen stattfinden.

Deshalb sind die nachfolgenden Beobachtungen bis zu 100 cm Funkenlänge vorderhand nur an stabförmigen Eisenkernen vorgenommen worden.

Diese Resultate sind in der Tab. Ia zusammengestellt, in der ersten Reihe die Windungszahlen $n_2$ der secundären Spule, in der zweiten die zugehörige Funkenlänge $(f_2)$.

Tabelle Ia.

| $n_2$ | 20000 | 30000 | 40000 | 50000 | 60000 | 70000 | 80000 | 84000 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $(f_2)$ | $23^1/_2$ | 35 | $47^1/_2$ | $58^1/_2$ | $71^1/_2$ | $83^1/_2$ | 96 | 100 cm |

Die bei diesen Messungen verwendeten Eisenkerne wurden aus bestem schwedischen Bleche von 0,05 cm Dicke hergestellt. Die Kerne hatten quadratischen Querschnitt mit gebrochenen Ecken. Die Seite des Quadrates verhält sich zur Länge der Kerne etwa wie 1 : 20.

Wurden stabförmige Eisenkerne von sehr grossem Querschnitt in Bezug auf die Länge derselben verwendet (Verhältnis der Quadratseite zur Länge etwa 1 : 12), so erhöhten sich die erreichbaren Funkenlängen um etwa 25 Proc.

Als Unterbrecher wurde bei diesen und allen nachfolgend beschriebenen Versuchen ein etwa 6 kg Quecksilber enthaltendes Glasgefäss benutzt. Ueber dem Quecksilber befand sich eine etwa 10 cm hohe Petroleumschicht. Die eine Stromleitung war dauernd mit dem Quecksilber im Contact, während die andere Zuleitung — ein amalgamirter Kupferdraht — von Hand ein- und ausgetaucht wurde. Das Austauchen hat mit einer gewissen Geschwindigkeit zu geschehen, deren Grad man durch einige Uebung bald herausfindet.

Als Maassstab für die thatsächliche Länge, welche ein Funken zwischen positiver stumpfer Spitze und negativer Platte in Luft durchschlägt, wurde die von Hrn. Walter[1]) angegebene

1) B. Walter, Wied. Ann. 62. p. 301. 1897.

Methode benutzt. Da dieselbe für den Zweck praktisch ist, wurden die vor Erscheinen jener Arbeit gemachten Beobachtungen, soweit diese Methode einen Einfluss auf die Resultate haben konnte, nachgeprüft.

Um für die Folge Unklarheit diesbezüglich zu vermeiden, schicken wir voraus, dass wir den für die Magnetisirung verwendeten, sogenannten primären Strom, jenen Strom also, der die Unterbrecher-Contacte und die primäre Wicklung zu durchlaufen hat, kurzweg *den Magnetisirungsstrom* nennen.

Vergleicht man die in obigem erhaltenen Daten mit solchen der bisher bekannten Inductorien, so findet man einen auf-

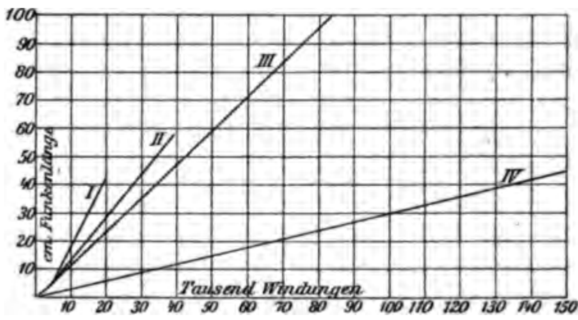



Fig. 2.

fallenden Unterschied in der für die Erreichung einer gewissen Funkenlänge nötigen, und der in solchen Apparaten untergebrachten Anzahl Windungen, soweit hierfür überhaupt Angaben erhältlich sind. So z. B. besitzt ein von Carpentier in Paris in den letzten Jahren gebautes Inductorium für 40 bis 45 cm Funkenlänge 153000 Windungen[1], während nach unseren Versuchen für stabförmige Eisenkerne 38000 Windungen, also der vierte Teil derselben genügt haben würden.

Zur besseren Uebersicht sind die Resultate der Tab. I und Ia in vorstehender Fig. 2 graphisch dargestellt, und vergleichshalber die Curve für das Carpentier'sche Inductorium, bezogen auf die maximale Funkenlänge und Windungszahl mit eingezeichnet. Die Windungszahlen sind als Abscissen, die Funkenlängen als Ordinaten aufgetragen. Die Curve III stellt

1) H. Veillon, Archives des sciences physiques et naturelles, Genf 103 année, Octobre 1898.

die Resultate für den stabförmigen, die Curve I diejenigen für den geschlossenen Eisenkern, und die Curve II einige Werte, welche mit sehr dicken Eisenkernen erhalten worden sind, dar. Die Curve IV endlich bezieht sich auf bezügliche Werte des Carpentier'schen Inductoriums.

Setzt man voraus, dass zum Durchschlagen einer Funkenstrecke von bestimmter Länge ein für allemal eine ganz bestimmte minimale Potentialdifferenz an den Enden der Spule hervorgebracht werden muss, so ist leicht einzusehen, dass die Potentialdifferenz zwischen benachbarten Windungen einer solchen Spule um so höher sein wird, je kleiner die Windungszahl derselben ist. Es setzen demnach Spulen, wie die hier in Frage stehenden, voraus, dass deren Windungen, in dem Verhältnis, wie die Windungszahl kleiner ist, besser isolirt werden müssen.

Ist nun die Feststellung der Proportionalität von Windungszahl und Funkenlänge an sich weniger überraschend, so sind die erhaltenen Werte doch nützlich für die Vorausberechnung einer Spule für irgend eine Funkenlänge. Andererseits *ist die genaue Kenntnis der Windungszahl solcher Spulen für exacte Arbeiten mit solchen eine unerlässliche Bedingung, vorausgesetzt, dass jede Windung innerhalb der Spule von benachbarten derart isolirt ist, dass Kurzschlüsse zwischen den Windungen dauernd ausgeschlossen* sind. Das erfordert selbstverständlich eine ausserordentlich sorgfältige Wicklung und Isolation jeder einzelnen Windung.

Aber nicht allein das, es muss auch die ganze Spule eines Inductoriums aus einem fortlaufenden Draht hergestellt werden, damit die zwischen den sonst üblichen Teilspulen nötigen Verbindungen, deren Spitzenwirkungen innerhalb der Spule sich jeder Controle entziehen, vermieden werden können. Erst dann wird man Spulen haben, auf deren Windungen man sich verlassen kann, und *deren Windungszahl als Factor in der Rechnung* benutzt werden darf, wie dies später gezeigt werden soll.

Es gelang mir nach vielen zeitraubenden Versuchen, Spulen herzustellen, welche diesen Bedingungen in weitgehendstem Maasse entsprechen. Ich behalte mir vor, dieses Thema später in einer besonderen Arbeit zu behandeln.

## II. Die Bedeutung des Extrastromes für die inducirte Spannung.

Die Kenntnis der Spannungen (Potentialdifferenzen), welche für gewisse Funkenlängen auftreten können, ist für die Herstellung solcher Spulen äusserst wichtig. Ohne diese Kenntnis ist der Bau grösserer Spulen geradezu unmöglich, derjenige kleinerer Spulen zum mindesten unrationell, weil die für die inducirten Spannungen nötigen Isolationsstärken nicht bestimmt werden können.

So stellte ich unter Aufwendung sehr grosser Kosten eine Spule mit den erforderlichen Windungen für 150 cm Funkenlänge zusammen. Die Stärke der Isolation wurde bei dieser Spule proportional derjenigen gemacht, welche sich an Spulen von 40—50 cm Funkenlänge als ausreichend stark erwiesen hatte. Sie wurde zur Sicherheit noch etwas stärker ausgeführt.

Bei der Prüfung durchschlug aber der Funke die sehr teure Isolation dieser Spule schon, als erst 110 cm Funkenlänge erreicht waren, und die Spule war dabei so ruinirt, dass sie nicht mehr zu gebrauchen war.

Wie aus später angestelltem Versuche hervorging, war hier die Gefahr, dass der Funke durchschlagen konnte, doppelt gross, da, wie wir das aus unseren späteren Beobachtungen ersehen werden, die Isolation kaum so stark war, als sie für die kleinste Spannung eines Funkens von 1 m Länge nötig ist, während aber andererseits die untergebrachte Windungszahl eine elektromotorische Kraft inducirt hatte, genügend hoch für einen Funken von 1,5 m Länge.

So ist es denn erklärlich, dass ich grosse Mühe darauf verwendet habe, um die bei verschiedenen Funkenlängen herrschenden Spannungen zu ermitteln.

Versuche, die Spannung bei Funkenentladungen zu messen, wurden bisher, soweit das aus der Literatur hervorgeht, nur an kleineren Spulen bis höchstens 60 cm Funkenlänge gemacht.[1])

Ich war später in der Lage, Messungen an Spulen bis zu 1 m Funkenlänge vorzunehmen. Bevor wir hierauf weiter

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. **62.** p. 109. 1897; **64.** p. 200. 1898; B. Walter, l. c. **62.** p. 300. 1897.

eingehen, ist es nötig, den von mir für die Anstellung dieser Messungen eingeschlagenen Weg zu skizziren. In erster Linie konnte ich mich bei den von mir hergestellten Spulen auf die Zuverlässigkeit jeder einzelnen Windung verlassen. Die Zahl der Windungen der secundären Spule sowohl, als diejenige der primären war genau festgestellt.

Bei technischen Transformatoren für Wechselstrom, welche in ihren bestimmenden Teilen grosse Aehnlichkeit mit den Inductorien haben, verhalten sich die Spannungen in beiden Spulen wie deren Windungszahlen.

Würden wir bei einem Inductorium die Spannung desjenigen Stromes, der zur Magnetisirung des Eisenkernes dient, als die primäre Spannung voraussetzen, und versuchen, aus dieser und dem Windungsverhältnis beider Spulen die Spannung in der secundären Spule zu berechnen, so würden wir finden, dass die so erhaltene secundäre Spannung kaum hinreicht, einen Funken von einigen Millimetern Länge, statt eines solchen von, sagen wir z. B. 20 cm Länge, zu geben. Setzen wir auch die Spannung eines Funkens von 20 cm Länge vorläufig als unbekannt voraus, so wissen wir doch so viel, dass eine Spannung von 10 000 Volt nicht hinreicht, um diese Strecke in Luft zu durchschlagen, und mehr als 10 000 Volt wird uns auf obige Weise die Rechnung nicht ergeben.

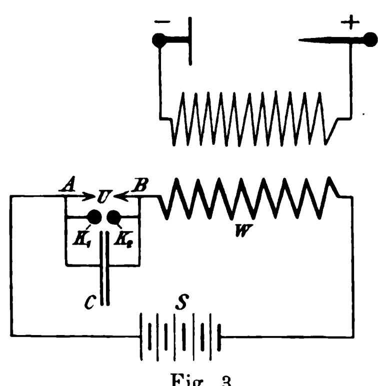


Fig. 3.

Es müssen also in der primären Spule viel höhere Spannungen herrschen, wie das ja auch hinreichend bekannt ist, wenn auch hier das Transformationsgesetz gelten soll, wonach

$$\Delta_1 n_2 = \Delta_2 n_1$$

ist (worin $\Delta$ die Spannungen, $n$ die Windungszahlen bedeuten, Index 1 für die primäre, 2 für die secundäre Spule).

Fig. 3 zeigt die schematische Anordnung der den Eisenkern enthaltenden primären Wicklung $W$, des Unterbrechers $U$, des Condensators $C$ und der Stromquelle $S$ für den *Magnetisirungsstrom.*

Ich habe die Spannungen des *Extrastromes* unter den verschiedensten Bedingungen gemessen und dabei gefunden, dass dieselben in einem guten Inductorium das 100—200 fache der Spannung des Magnetisirungsstromes betragen können.

Während der Magnetisirungsstrom nach erfolgter Unterbrechung nur mehr oder weniger schnell auf Null abfällt, was ein Verschwinden der magnetischen Kraftlinien zur Folge hat, kann der Extrastrom nach erfolgter Unterbrechung des Magnetisirungsstromes zwischen der primären Spule und dem Condensator schwingen, wobei derselbe wie ein Wechselstrom durch Null in das entgegengesetzte Potential übergeht. Diesen Wechseln muss aber notwendigerweise die Ummagnetisirung des Eisenkerns folgen, und *die dadurch hervorgebrachte schnelle Aenderung des Magnetfeldes ist es, welche die ausserordentlich hohen elektromotorischen Kräfte in der secundären Spule zu induciren im stande ist.* Wie später zu beschreibende Versuche an den von mir hergestellten Inductorien gezeigt haben, schwingt der Extrastrom in der Secunde 1290 mal durch Null, wenn die Capacität 2,4 Mikrof. und 11 640 mal durch Null, wenn die Capacität 0,08 Mikrof. beträgt. Nun ist leicht einzusehen, dass das ganz andere Geschwindigkeiten sind, mit denen das Magnetfeld geändert wird, als selbst die beste Unterbrechung des Magnetisirungsstromes sie herbeizuführen im stande wäre. Aber die schnelle Unterbrechung des Magnetisirungsstromes führt eben doch herbei, dass nicht nur ein kräftiger Extrastrom inducirt wird, sondern sie verhütet auch, dass der inducirte Extrastrom sich zwischen den Contacten $A$ und $B$, Fig. 3, entladen kann und erhöht dadurch *diejenige Menge des Extrastromes, welche nach erfolgter Unterbrechung des Magnetisirungsstromes zur eigentlichen Induction auf die secundäre Spule* in Wirkung zu treten hat.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend fällt also dem Extrastrom der primären Spule eine Hauptrolle bei den Vorgängen im Inductorium zu und wir werden sehen, wie vom richtigen Zustandekommen desselben der Erfolg abhängt.

Wir gehen zunächst dazu über, die Spannungen zu messen, welche der Extrastrom unter verschiedenen Bedingungen anzunehmen im stande ist.

Zu diesem Zwecke wurde ein Funkenmikrometer, welches

0,001 cm direct abzulesen gestattete, mit seinen beiden Kugeln $K_1$, $K_2$, Fig. 3, von 1 cm Radius an die Belegungen des Condensators angeschlossen, während die übrige Schaltung die in Fig. 3 skizzirte geblieben ist. Auf diese Weise wurde alsdann die Funkenlänge gemessen, welche jeweilen an den Belegungen des Condensators erhalten werden konnte, und daraus die zugehörigen Spannungen in bekannter Weise ermittelt.

Das bei diesen Messungen verwendete Inductorium hatte folgende Hauptdimensionen: Der stabförmige Eisenkern, aus weichen Blechen zusammengesetzt, hatte quadratischen Querschnitt von 55 $cm^2$ und eine Länge von 200 cm; sein Gewicht betrug 85 kg. Ueber demselben befanden sich 800 Windungen eines gut isolirten Kupferdrahtes von 0,03 $cm^2$ Querschnitt als primäre Wicklung.

Ferner wurden zwei, je aus einem fortlaufenden Draht gewickelte secundäre Spulen von je 43 000 Windungen hergestellt, die sich einzeln oder beide über die primäre Wicklung schieben liessen. In dieser Weise konnte der Extrastrom der primären Spule gemessen werden, 1. ohne dass sich die secundären Spulen über der primären Spule befanden; 2. wenn eine Spule von 43 000 Windungen darüber geschoben war, und endlich 3. wenn man beide Spulen von je 43 000 Windungen, also mit zusammen 86 000 Windungen, über die primäre Spule geschoben hatte. Die beiden Spulenhälften konnten in der Mitte verbunden werden. Die Potentialdifferenz zwischen dieser Verbindungsstelle und dem Potential der Erde war in allen Fällen nahezu Null. Der bei diesen Messungen verwendete Condensator hatte eine unveränderte Capacität von 0,10 Mikrof., worauf ich mit Rücksicht auf spätere Beobachtungen hier besonders aufmerksam mache.

Die Versuchsreihe wurde nun folgendermaassen eingeteilt. Zunächst wurde die Funkenlänge des primären Extrastromes gemessen, bei ganz von der primären Spule entfernten secundären Windungen, während der Magnetisirungsstrom von 1—17 Amp. verändert wurde. Für jede Messung wurden die vorher voneinander entfernten Kugeln des Funkenmikrometers einander so lange näher gebracht, bis bei zehnmaliger Unterbrechung nicht mehr als 2—3 Funken zwischen den Kugeln übersprangen. Nach jedem Ueberspringen eines Funkens

wurden die Kugeln wieder voneinander entfernt. Die erhaltenen Werte (Centimeter-Funkenlänge) sind in nachfolgender Tab. II in der ersten Reihe *A* aufgezeichnet.

Hierauf wurde eine secundäre Spule mit 43000 Windungen über die primäre Spule geschoben, sodass letztere an beiden Enden gleich weit über erstere hervorragte. Die Funkenstrecke der secundären Spule, deren positiver Pol eine stumpfe Spitze, und deren negativer Pol eine Scheibe von 25 cm Durchmesser bildete, wurde auf 10 cm Länge eingestellt und nun der Extrastrom in der vorigen Weise gemessen, indem der Magnetisirungsstrom wieder nach und nach von 1—17 Amp. erhöht wurde. In dieser Weise wurden die Messungen wiederholt, während die Funkenstrecke der secundären Spule zunächst auf 20 cm, dann auf 30 cm, dann auf 40 und schliesslich auf 50 cm eingestellt wurde. Die Resultate sind in Tab. II unter B., Reihe 5—9, zusammengestellt.

Hierauf wurden beide Spulen mit zusammen 86000 hintereinander geschalteten Windungen symmetrisch über die primäre Spule geschoben und die gleichen Messungen in der Weise wiederholt, dass die Funkenstrecke, mit 10 cm anfangend, nach Beendigung jeder Messungsreihe von 1—17 Amp. um 10 cm weiter auseinander gerückt wurde, bis zur höchst erreichbaren Funkenlänge von 100 cm. Auch diese Werte sind in Tab. II, unter C., Reihe 11—20, eingetragen. Die bei einigen Zahlen befindlichen Zeichen haben folgende Bedeutung: Bei den mit einem * versehenen Zahlen sprang in der secundären Funkenstrecke kein Funke, mit einem ° bedeutet, dass der secundäre Funke nur hin und wieder übersprang, bei † sprangen noch etwa 50 Proc. und bei § sprangen etwa 75 Proc. der secundären Funken von sämtlichen primären Unterbrechungen.

Die fett gedruckten Zahlen aber bedeuten, dass hier zum ersten Male für die bezügliche Länge und Elektroden der secundäre Funke regelmässig ohne auszusetzen übersprang. Wir werden sehen, in welcher Weise wir von diesen Zeichen Gebrauch machen. Wird die Form der Elektroden verändert, so ändert sich damit auch die Funkenlänge ($f_1$) des Extrastromes, welche beim Ueberspringen des Funkens de[r]
dären Spule auf eine bestimmte Länge beobachtet
besondere macht sich die Form der positiven

## Tabelle II.

| Magnetisirungsstrom $J_1$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | Amp. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **A. Ohne secundäre Spule (Centimeter-Funkenlänge an den Belegungen des Condensators).** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 0,010 | 0,027 | 0,045 | 0,060 | 0,080 | 0,090 | 0,105 | 0,127 | 0,140 | 0,147 | 0,165 | 0,180 | 0,200 | 0,215 | 0,230 | 0,250 | 0,275 | cm |
| **B. Wenn eine secundäre Spule mit 43000 Windungen über der primären ist.** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Funkenlänge ($f_1$), wenn die Entfernung zwischen + Spitze und − Platte der secund. Spule beträgt in Centimetern: 10 | 0,01* | 0,025° | **0,035** | 0,044 | 0,060 | 0,080 | 0,080 | 0,090 | 0,105 | 0,105 | 0,135 | 0,140 | 0,155 | 0,165 | 0,165 | 0,170 | 0,170 | cm |
| 20 | — | 0,020* | 0,035° | **0,044** | 0,060 | 0,080 | 0,080 | 0,090 | 0,105 | 0,115 | 0,140 | 0,140 | 0,155 | 0,170 | 0,165 | 0,165 | 0,180 | „ |
| 30 | — | — | 0,030* | 0,050* | 0,070° | **0,070** | 0,080 | 0,087 | 0,105 | 0,120 | 0,140 | 0,140 | 0,155 | 0,170 | 0,165 | 0,165 | 0,185 | „ |
| 40 | — | — | — | — | 0,055* | 0,060° | 0,085† | **0,090** | 0,105 | 0,120 | 0,135 | 0,150 | 0,165 | 0,165 | 0,165 | 0,165 | 0,185 | „ |
| 50 | — | — | — | — | — | — | — | 0,095* | 0,105* | 0,125° | 0,135° | — | — | — | — | — | — | „ |
| **C. Wenn eine secundäre Spule mit 86000 Windungen über der primären ist.** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | — | **0,012** | 0,019 | 0,022 | 0,032 | 0,040 | 0,057 | 0,064 | 0,070 | 0,085 | 0,090 | 0,100 | 0,100 | 0,120 | 0,120 | 0,125 | 0,127 | cm |
| 20 | — | 0,012* | **0,020** | 0,023 | 0,031 | 0,040 | 0,060 | 0,064 | 0,060 | 0,080 | 0,088 | 0,098 | 0,100 | 0,125 | 0,120 | 0,125 | 0,128 | „ |
| 30 | — | — | 0,019* | **0,022** | 0,032 | 0,040 | 0,055 | 0,064 | 0,060 | 0,080 | 0,085 | 0,100 | 0,100 | 0,115 | 0,120 | 0,120 | 0,125 | „ |
| 40 | — | — | — | 0,027* | **0,028** | 0,042 | 0,052 | 0,064 | 0,070 | 0,080 | 0,088 | 0,100 | 0,100 | 0,115 | 0,122 | 0,125 | 0,126 | „ |
| 50 | — | — | — | — | 0,030* | **0,045** | 0,052 | 0,063 | 0,070 | 0,080 | 0,090 | 0,100 | 0,100 | 0,115 | 0,115 | 0,125 | 0,128 | „ |
| 60 | — | — | — | — | — | 0,045* | **0,055** | 0,065 | 0,070 | 0,080 | 0,091 | 0,108 | 0,103 | 0,115 | 0,120 | 0,127 | 0,128 | „ |
| 70 | — | — | — | — | — | — | 0,059* | 0,065° | **0,072** | 0,083 | 0,095 | 0,094 | 0,103 | 0,115 | 0,120 | 0,127 | 0,127 | „ |
| 80 | — | — | — | — | — | — | — | 0,065* | 0,075* | 0,088° | **0,095** | 0,100 | 0,103 | 0,115 | 0,122 | 0,128 | 0,127 | „ |
| 90 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,090* | 0,105* | 0,103* | 0,105° | 0,117† | 0,125§ | **0,132** | 0,130 | „ |
| 100 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,110* | 0,120* | 0,127* | — | — | „ |

geltend. Der besseren Uebersicht wegen tragen wir die Werte der Tab. II in folgender Fig. 4 graphisch auf, als Abscissen die Stromstärke, als Ordinaten die mit dem Mikrometer gemessenen Funkenlängen des primären Extrastromes.

Abgesehen von einigen Ungenauigkeiten, welche diese Messmethode mit sich bringt, verhalten sich die Werte der drei Messungsreihen nahezu wie 4 : 3 : 2, woraus hervorgeht, dass die Funkenlänge des Extrastromes im Falle B um 25 Proc., im Falle C, d. h. mit ganzer Spule von 86000 Windungen, um 50 Proc. vermindert wurde.

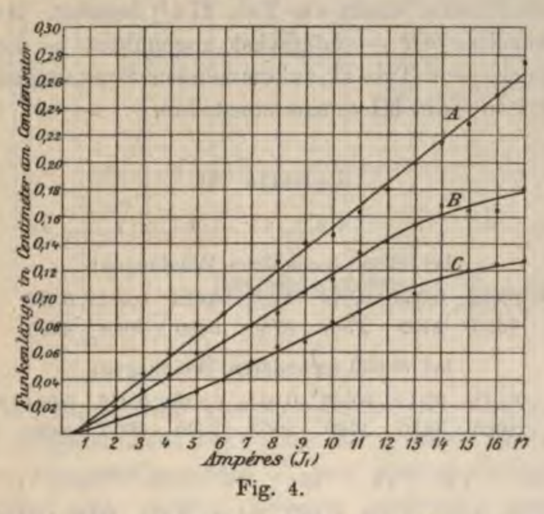



Fig. 4.

Während nun aber *die Funkenlänge* ($f_1$) *vollständig proportional der Stromstärke* $J_1$ *zuzunehmen scheint, wenn keine secundäre Spule über der primären sich befindet* (Curve *A*), ist das offenbar nicht mehr der Fall, wenn die secundären Spulen übergeschoben sind, wie die Curven *B* und *C* zeigen. Die Ursache dieser Abweichung wird uns weiterhin klar werden durch die Beobachtung, dass die Spannung an Funken mit grösserer Intensität (Stromstärke) zunimmt, gleichgültig, ob die durchschlagene Luftstrecke grösser oder kleiner ist.

Ein Blick auf die Tab. II zeigt manche interessante und überraschende Erscheinung. Zunächst sehen wir, dass die Zahlen in den einzelnen Columnen (bei gleichbleibendem Magnetisirungsstrom) nur wenig von einander abweichen, d. h.

dass die Spannung (Funkenlänge) am Condensator sich nur wenig (oder gar nicht) verändert, während die secundäre Funkenlänge von 10—50 bez. im Falle C von 10—100 cm verändert wird. Andererseits sehen wir, dass bei ein und derselben secundären Funkenlänge, z. B. 10 cm im Falle C, die Funkenlänge am Condensator von 0,012 bis 0,127 zunimmt, während die Stromstärke von 2—17 Amp. erhöht worden ist. Wir werden hieraus bestimmte Schlüsse ziehen können. Wir wollen aber, bevor wir uns weiter damit beschäftigen, die diesen Funkenlängen zukommenden Spannungen in Volt ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde die Tab. 27c[1]) benutzt. Aus diesen Zahlen erhalten wir — möglichst angenähert — die unseren Funkenlängen der Tab. II zukommenden Spannungen in Volt, welche wir in Tab. III zusammenstellen.

Tabelle III.

| $J_1$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | Amp. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | bei 48000 secundären Windungen: | | | | | | |
| $(f_1)$ | 0,010 | 0,022 | 0,033 | 0,046 | 0,061 | 0,072 | 0,081 | 0,090 | — | cm |
| $\Delta_1$ | 850 | 1650 | 2100 | 2700 | 3250 | 3600 | 4000 | 4400 | — | Volt |
| | | | | bei 86000 secundären Windungen: | | | | | | |
| $(f_1)$ | — | 0,012 | 0,019 | 0,023 | 0,031 | 0,042 | 0,056 | 0,064 | 0,069 | cm |
| $\Delta_1$ | — | 1000 | 1450 | 1700 | 2050 | 2500 | 3000 | 3400 | 3600 | Volt |

| $J_1$ | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | Amp. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $(f_1)$ | 0,083 | 0,092 | 0,100 | 0,102 | 0,118 | 0,121 | 0,126 | 0,127 | cm |
| $\Delta_1$ | 4200 | 4400 | 4800 | 4900 | 5500 | 5600 | 5750 | 5850 | Volt |

Die Spannungen sind nur angenähert genau, da wegen der grossen Schwierigkeit, mit welcher die Funkenlängen am Condensator in der angedeuteten Weise gemessen werden können, eine absolute Genauigkeit dieser Messungen ausgeschlossen ist. Immerhin ist das Messungsergebnis derart genau genug, um vorläufig befriedigenden Einblick in die gesuchten Vorgänge zu erhalten.

Bringen wir die erhaltenen Werte für die Spannung $\Delta_1$ am Condensator in Beziehung zu der Stärke $J_1$ des Magne-

---

1) F. Kohlrausch, Praktische Physik, 8. Aufl. p. 483.

tisirungsstromes, mit welcher diese Spannungen erhalten wurden, in Fig. 5, so sehen wir, dass *zwischen der Spannung des primären Extrastromes und den Magnetisirungsstrom, wenn man von den Anfangs- und Endwerten absieht, nahezu Proportionalität herrscht.* Ausserdem zeigt die Figur, in welcher die obere Curve sich auf die Messungen bezieht, während die secundäre Spule von

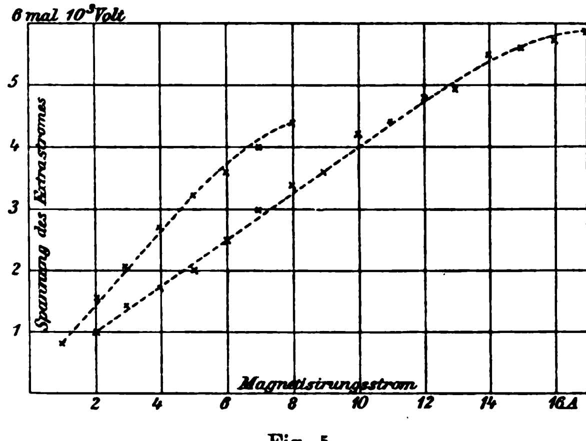



Fig. 5.

43000 Windungen, die untere, während jene mit 86000 Windungen aufgeschoben war, *dass der primäre Extrastrom bei gleichem Magnetisirungsstrom* $J_1$ *und gleicher Capacität* $K$ *des Condensators eine höhere Spannung annimmt, wenn weniger secundäre Windungen vorhanden sind.*

Die Condensatoren müssen demnach eine um so stärkere Isolation zwischen den Belegungen haben, je kleiner die Windungszahl der secundären Spule ist, mit welcher eine gewisse Funkenlänge erreicht werden soll.

### III. Ueber die Spannungen in der secundären Spule bei Funkenentladungen.

Wir haben schon erwähnt, dass bei den fett gedruckten Zahlen in Tab. II der Funke in der secundären Funkenstrecke zum erstenmal für die bezügliche Länge regelmässig übersprang ohne auszusetzen. Das fand statt:

Tabelle IV.

a) Bei der secundären Spule mit 43000 Windungen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| wenn die Funkenstrecke ($f_2$) eingestellt wurde auf | 10 | 20 | 30 | 40 | cm |
| mit einer Spannung des primären Extrastromes $\Delta_1$ von | 2100 | 2700 | 3600 | 4400 | Volt |

b) Bei der secundären Spule mit 86000 Windungen:

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| wenn die Funkenstrecke ($f_2$) eingestellt wurde auf | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | cm |
| mit einer Spannung des primären Extrastromes $\Delta_1$ von | 1000 | 1450 | 1700 | 2050 | 2500 | 3000 | 3600 | 4400 | 5750 | Volt |

Multipliciren wir die zu den Funkenlängen ($f_2$) von 10 bis 40 cm gehörigen Spannungen $\Delta_1$ des Extrastromes aus der Tab. IV mit dem Windungsverhältnis $n_2/n_1$ der zugehörigen Spulen, so erhalten wir:

Tabelle V.

| Bei einer Funkenlänge von . . . | 10 | 20 | 30 | 40 | cm |
|---|---|---|---|---|---|
| für die Spule mit 43000 Wind. $\Delta_1 \frac{n_2}{n_1}$ | 112900 | 145100 | 193500 | 236500 | Volt |
| für die Spule mit 86000 Wind. $\Delta_1 \frac{n_2}{n_1}$ | 107500 | 155900 | 182700 | 220400 | Volt |

wobei wir aber nichts anderes, als nach der Formel

$$\Delta_2 = \Delta_1 \frac{n_2}{n_1}$$

des allgemeinen Transformationsgesetzes $\Delta_2$, d. h. *die Spannung in der secundären Spule* berechnet haben. Die Zahlen der oberen und unteren Reihe geben eine überraschende Uebereinstimmung.

Vergleichen wir die Zahlen mit solchen, die auf andere Weise erhalten worden sind, so finden wir z. B. in der Arbeit von Hrn. Walter[1]), dass er einen Funken von 20 cm Schlagweite zu 190000 Volt berechnet und diesen Wert genauer auf 130000 Volt setzt.

1) B. Walter, Wied. Ann. 62. p. 321. 1897.

In unserer Tab. V finden wir das eine Mal diese Spannung zu rund 145000 Volt, das andere Mal zu rund 156000 Volt, also beide zwischen jenen beiden von Hrn. Walter angegebenen Werten liegend. Die gute Uebereinstimmung der beiden Zahlenreihen der Tab. V unter sich berechtigt zu der Annahme, dass die in der hier geschilderten Weise ermittelten Spannungen für die secundären Funken von ihren wahren Werten nicht weit abweichen.

Fernerhin finden wir in Tab. V die Minimalspannung, welche nötig war, damit ein Funke $(f_2)$ auf 30 cm in Luft springe, zu 193500 bez. 182700 Volt. Ich kann als weiteres Beispiel der befriedigenden Uebereinstimmung, welche man in dieser Weise erhält, anführen, dass bei einem Inductorium mit „geschlossenem" Eisenkern (Funkentransformator), der primär 320, secundär 21000 Windungen besitzt, die Funkenlänge $(f_2)$ von 30 cm dann erreicht wurde, wenn die Funkenlänge $(f_1)$ am Condensator bei beliebiger Capacität innerhalb der zulässsigen Grenzen 0,044 cm betrug. Multipliciren wir die diesem Werte zukommende Spannung gleich 2600 Volt mit $n_2/n_1$, so erhalten wir auch hier wiederum 178600 Volt als Spannung eines Funkens $(f_2)$, der maximal auf 30 cm Länge durch Luft zu springen vermag.

Sind nun die Zahlen in den hier angeführten Beispielen richtig, so müssen ebenso die für die übrigen Funkenlängen gefundenen Werte der Wirklichkeit nahe kommen, d. h. wir können dann aus unserer Tab. II die Spannungen bis zu 90 cm Funkenlänge bestimmen und erhalten dadurch die in der Tab. VI zusammengestellten Zahlenwerte für die Funkenlänge und zugehörige Spannung, wie sie die Messungen an unserem Inductorium ergeben haben.

Tabelle VI.

| 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 | 11 | 16 | Amp. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | cm |
| 107500 | 155900 | 182700 | 220400 | 268800 | 322500 | 387000 | 473000 | 618100 | Volt |

Hier muss betont werden, dass die in vorstehender Tab. VI angegebenen Werte für die Spannung nur für die Form der bei den Versuchen verwendeten Elektroden gelten. Insbesondere die grössere oder geringere Schärfe der positiven

Spitze ändert die Zahlen der Tab. VI ganz erheblich. Es scheint, dass mit einer positiven Spitze von grösserer Schärfe die Entladung mit einer kleineren Elektricitätsmenge (oder Stromstärke) zu stande kommt, und wir werden noch sehen, wie die Spannung bei Funkenentladungen nicht nur von der Länge der durchschlagenen Strecke (Widerstand), sondern auch von der Intensität der Entladung (Stromstärke) abhängt. Aber auch bei Anwendung mehr oder weniger scharfer Spitzen, wodurch die Werte der Spannung $\Delta_2$ für die zugehörigen Funken-

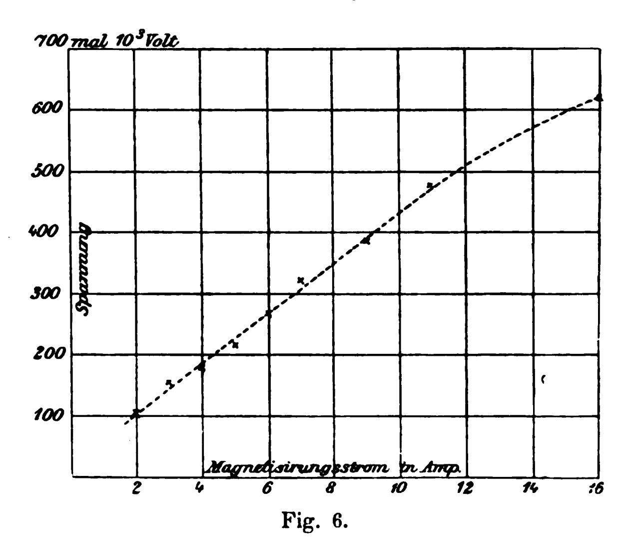



Fig. 6.

längen $(f_2)$ kleiner oder grösser ausfallen, bleibt der Charakter der Zahlenreihe für $\Delta_2$ derselbe.

Die Tab. VI giebt uns dreierlei Beziehungen, nämlich 1. des Magnetisirungsstromes zur Funkenlänge, 2. des Magnetisirungsstromes zur Spannung und 3. der Funkenlänge zur Spannung.

Der erste Fall kann uns zunächst nicht interessiren, dagegen betrachten wir den zweiten Fall, zu welchem Zwecke wir uns der besseren Uebersicht wegen die Werte aus der Tab. VI in Fig. 6 eintragen, die Spannungen als Ordinaten, den Magnetisirungsstrom als Abscissen.

Wir sehen, dass die Endpunkte der Ordinaten, d. h. die Spannungen für die zugehörige Stromstärke, nahezu in eine

gerade Linie fallen. Setzen wir zunächst voraus, dass die magnetische Induction $B$ bei dem hier in Frage stehenden Inductorium nicht über 10000 Linien hinausgegangen sei, so können wir für die erste Annäherung Proportionalität zwischen Magnetisirungsstrom und magnetischer Induction annehmen, ohne grosse Fehler zu begehen. Dann haben wir aber nach Tab. VI und Fig. 6 nicht nur Proportionalität zwischen Magnetisirungsstrom und Spannung, sondern dann ist auch die *Spannung dem Magnetfelde $\Phi$ direct proportional.*

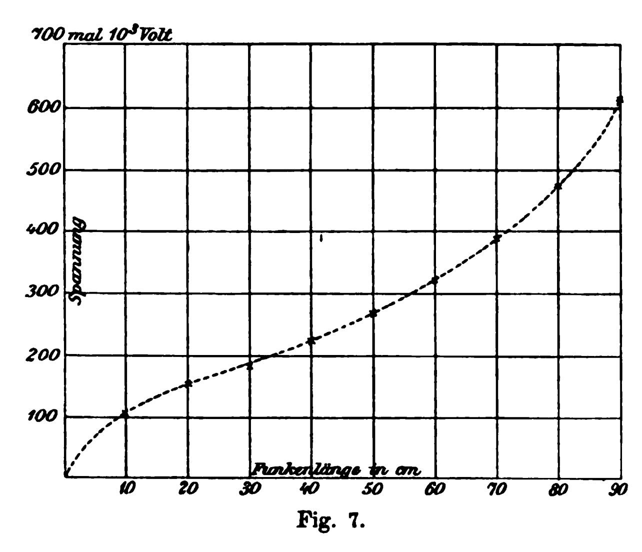



Fig. 7.

Anders verhält es sich, wenn wir *die Werte der Spannung aus Tab. VI in Beziehung zu der damit erreichten Funkenlänge bringen.*

Aus dieser Tabelle sehen wir, dass die Differenz zwischen zwei benachbarten Werten der Spannung $\Delta_2$ mit zunehmender Funkenlänge wächst, woraus wir schliessen, dass zwischen zunehmender *Funkenlänge und Spannung* keine Proportionalität herrscht. Noch deutlicher sehen wir das aus Fig. 7, in welcher die Funkenlängen als Abscissen, die zugehörigen Spannungen als Ordinaten eingetragen sind.

Es muss nun eigentlich überraschen, dass, nachdem Proportionalität zwischen der Stärke des Magnetfeldes und der inducirten Spannung gefunden worden ist, dieselbe nicht mehr

besteht zwischen Spannung und Funkenlänge. Wir haben die Funkenlänge von 10—90 cm achtmal um je die gleiche Länge (10 cm) vergrössert, und da wir nicht annehmen können, dass die specifische Leitungsfähigkeit bei den hier in Betracht kommenden Strecken (Längen in Luft) sich ändert, so haben wir also dadurch jedesmal den gleichen Betrag Widerstand hinzugefügt. Die Erklärung dieser merkwürdigen Abweichung müssen wir irgendwo anders suchen. Dem Gange unserer Betrachtung vorgreifend, muss hier erwähnt werden, dass die Spannung von Funkenentladungen für die gleiche Funkenlänge mit zunehmender Intensität der Funken zu wachsen scheint. Mit dieser Erscheinung werden wir uns noch eingehend beschäftigen.

Auf unseren speciellen Fall hat diese Thatsache folgenden Einfluss. Bevor eine eigentliche Funkenentladung eintritt, entströmt beiden Polen (Platte und Spitze der Funkenstrecke) der Spule eine gewisse Menge Elektricität. Je grösser die Entfernung zwischen Spitze und Platte ist, desto grösser ist die Elektricitätsmenge, welche vor der Funkenentladung an beiden Polen ausströmt. Sie ist als im Dunkeln sichtbare Büschelentladung bekannt, und bedeutet für die Intensität des Funkens einen Verlust, der seinen Ausdruck darin findet, dass eine höhere Spannung inducirt werden muss, um die im Funken vorhandene, und die durch seitliche Ausstrahlung an beiden Polen ausgetretene Elektricitätsmenge zu erzeugen. Nur so können wir uns erklären, dass die Spannung mit wachsenden Luftstrecken von der Proportionalität abweicht.

*Die inducirte Spannung ist daher dem Magnetfelde $\Phi$ proportional; die erreichbare Funkenlänge ist der Spannung nicht proportional.*

Dass die Spannung $E$ für eine gleichbleibende Funkenlänge (Luftstrecke) vom Widerstand $R$ mit zunehmender Intensität $J$ des Funkens wachsen muss, geht schon aus dem Ohm'schen Gesetz hervor, wonach

$$E = J R$$

ist. Die Zahlen der Tab. II scheinen zu bestätigen, dass auch bei Funkenentladungen diesem Gesetze Genüge geleistet wird. Wir haben dort z. B. in der 11. Horizontalreihe für 10 cm

Funkenlänge ($f_2$) eine Spannung des primären Extrastromes, welche von 0,012 cm Funkenlänge ($f_1$) = ca. 1000 Volt bei 2 Amp. bis auf 0,127 cm Funkenlänge ($f_1$) = ca. 5850 Volt bei 17 Amp. ansteigt, obschon die secundäre Funkenlänge ($f_2$) nicht verändert wurde. Multipliciren wir die beiden Spannungen mit dem Windungsverhältnis $n_2/n_1$, so erhalten wir nach obigem die Spannung für den secundären Funken von *10 cm Länge, das eine Mal zu ca. 107500 Volt, und das andere Mal zu ca. 600000 Volt.* Wir sehen allerdings den Funken im zweiten Falle als breites Flammenband in der Funkenstrecke übergehen, während im ersteren Falle nur ein schwacher, blauer Funke überspringt.

Eine ähnliche Beobachtung machen wir in den Verticalreihen der Tab. II. Fassen wir z. B. jene für 17 Amp. ins Auge, so sehen wir im Falle C, dass die Spannung des primären Extrastromes die gleiche geblieben ist, obschon die Länge der secundären Funken von 10—90 cm Länge verändert wurde.

Stets behielt der primäre Extrastrom eine Spannung von 5850 Volt. Diese mit dem Windungsverhältnis $n_2/n_1$ multiplicirt, ergiebt für den Funken ($f_2$) *eine Spannung von ca. 600000 Volt, ob der Funke nun 90 cm oder nur 10 cm lang ist.* Auch hier wieder sehen wir den Funken von 90 cm als dünnen, blauen Funken, denjenigen von 10 cm Länge aber, wie schon erwähnt, als breites, flammenartiges Band übergehen.

In diesen Falle veränderten wir den Widerstand $R$ (die Länge der Luftstrecke), während das Magnetfeld und damit auch die Spannung $E$ unverändert geblieben ist, sodass die Stromstärke $J$ sich umgekehrt mit dem Widerstande $R$ ändern musste.

Wird die Capacität des Condensators nicht verändert, so scheint *die Spannung eines Funkens in Luft abzuhängen vom Widerstand (Länge) der durchschlagenen Strecke und der Stromstärke des Funkens.*

Es können demnach, wie wir gesehen haben, *Funken gleicher Länge verschiedene Spannung, Funken verschiedener Länge gleiche Spannung haben.*

Wird die Magnetisirung auf gleiche Höhe gebracht, und die Capacität des Condensators nicht verändert, *so inducirt das Inductorium unabhängig von der Länge der secundären Funken,*

*d. h. unabhängig vom äusseren Widerstand, innerhalb der Belastungsgrenzen auf gleichbleibende Spannungen* — ein Gesetz, das mit demjenigen für technische Transformatoren Aehnlichkeit hat.

### IV. Einfluss der Condensatoren.

Am Zustandekommen und richtigen Verlauf des Extrastromes, der bei diesen Vorgängen eine so hervorragende Rolle spielt, muss ohne Zweifel *der Condensator* einen nicht zu unterschätzenden Anteil haben. Es fällt ihm zunächst die Aufgabe zu, die durch die Oeffnung bei $U$ Fig. 3 (p. 844) gestörte Strombahn zu ersetzen.

Wir werden nun zunächst zu untersuchen haben, welchen Einfluss die *Capacität* des Condensators auf das Zustandekommen des primären Extrastromes hat. Hr. Walter[1]) fand, dass die Capacität des Condensators unter Umständen auch zu gross genommen werden könne, und belegt durch Versuche, dass die maximal erreichbare Funkenlänge ($f_2$) zurückgehe, wenn eine gewisse Capacität überschritten wird, welche nötig ist, um die durch die Dimensionen der Spule gegebene grösste Länge ($f_2$) zu erreichen.

Wahrscheinlich war das bei diesen Beobachtungen verwendete Inductorium nicht geeignet, zu den grösseren Capacitäten auch zugleich grössere Magnetisirungsstromstärken anzuwenden, sonst würde Hr. Walter ein anderes Resultat erhalten haben.

Benutzt man nämlich zu diesen Versuchen eine Spule, deren Isolation gerade hinreicht, um die maximale Funkenlänge so zu erhalten, wie Hr. Walter das angegeben hat, d. h. dass bei zehn Unterbrechungen 8—9 Funken überspringen und 1—2 aussetzen, dass aber, wie Oberbeck[2]) von diesen Spulen sagt, die dazu nötige Stromstärke nicht überschritten werden darf, ohne die Isolation des Apparates zu gefährden, so wird man mit Hrn. Walter finden, dass bei solchen Spulen eine gewisse Capacität für diese maximal zulässige Stromstärke die günstigste ist.

---

1) B. Walter, Wied. Ann. **62**. p. 300. 1897.

2) A. Oberbeck, Wied. Ann. **62**. p. 109. 1897.

Hat man aber solche Spulen, wie das bei den von mir hergestellten der Fall war, bei denen man die Stärke des Magnetisirungsstromes noch erheblich über jenen Wert desselben hinaus, mit welchem die maximale Funkenlänge zum ersten Male erreicht wird, erhöhen kann, ohne gleich befürchten zu müssen, dass der Funke die Isolation durchschlägt, so erhält man denn doch ganz andere Resultate, wenn man die Capacität erhöht.

Wir werden auch sehen, dass die Furcht vor dem „Durchschlagen" der Isolation selbst bei Anwendung sehr grosser Stromstärken im richtigen Verhältnis zur Capacität des Condensators ganz unbegründet ist. Ich habe bei meinen Beobachtungen *an einem Funkentransformator für 30 cm Funkenlänge die maximale Funkenlänge noch erhalten, nachdem die Capacität des Condensators um das 50fache derjenigen kleinsten Capacität vergrössert war, mit welcher ebenfalls die maximale Funkenlänge erhalten werden konnte.*

Für die genaue Bestimmung der von mir verwendeten Capacitäten fehlte mir ein Normalcondensator; da es hier aber zunächst nur darauf ankommt, die Erhöhung der Capacität in Bezug auf eine gewisse relative Einheit zu kennen, so gebe ich als Maass die Anzahl der jeweiligen Belegungen (Stanniolblätter) an. Diese Blätter hatten eine Länge von 50 cm und Breite von 25 cm in der einander gegenüberliegenden Fläche. Zwischen je zwei Blättern Stanniol befanden sich drei Blätter eines besonders gut präparirten Isolirpapieres (im Handel unter dem Namen „Giant"-Papier erhältlich) von zusammen 0,025 cm Dicke. Setzt man als Dielektricitätsconstante für dieses Papier $C = 2$, so erhält man durch Rechnung für zehn Glieder des Condensators eine Capacität von 0,0796 Mikrof.

Schaltete ich von dieser Capacität nach und nach 10, 20 etc. bis 300 Glieder ein, so erhielt ich jeweilen wieder die *Funkenlänge von 30 cm*, nachdem ich die Stärke des Magnetisirungsstromes $J_1$ entsprechend erhöht hatte. In der Tab. VII enthält die obere Reihe die Anzahl Glieder des Condensators von 10 bis 300 Gliedern, die untere Reihe das Maass derjenigen Stromstärke, welche nötig war, damit der Funke auf 30 cm wieder übersprang.

Tabelle VII.

| Condensator | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 200 | 300 Glieder |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Magnetisirungsstrom | 7,6 | 8,0 | 9,1 | 9,6 | 10,2 | 11,3 | 12,0 | 13,0 | 13,9 | 15,0 | 20,0 | 25,5 Amp. |

Wir sehen also, dass wir nur die Magnetisirungsstromstärke $J_1$ zu erhöhen haben, um bei erhöhter Capacität jedesmal wieder die maximale Funkenlänge zu erhalten. Diese gegenseitige Steigerung lässt sich nun bis zur Grenze der Leistungsfähigkeit des Apparates fortsetzen.

*Während nun aber anfänglich der Funke dünn wie eine Stricknadel anzusehen war, wurde er mit erhöhter Capacität dicker und dicker, bis er bei 500 Blättern schliesslich das Aussehen eines fingerdicken Bandes von 30 cm Länge hatte.*

Messen wir während dieser Beobachtungen die Spannung (Funkenlänge $f_1$) an den Belegungen des Condensators mit dem Funkenmikrometer, so finden wir dieselbe jedesmal zu 0,044 cm oder 2600 Volt, wenn der Magnetisirungsstrom jenen kleinsten Wert hat, der bei irgend einer Capacität zum Ueberspringen des Funkens auf die maximale Länge erforderlich ist.

Der bei diesen Beobachtungen verwendete Funkentransformator Nr. 14 (Inductorium mit „geschlossenem" Eisenkern) hat primär 320, secundär 21000 Windungen; hieraus erhalten wir nach der Formel

$$\Delta_2 = \Delta_1 \frac{n_2}{n_1}$$

dann, wenn ein Funke von 30 cm eben überzuspringen vermag für irgend eine Capacität des Condensators, jedesmal gleich 178600 Volt.

Damit stehen wir scheinbar im Widerspruch mit einer früheren Beobachtung, nach welcher ein Funken von gewisser gleichbleibender Länge höhere Spannung hat, wenn die scheinbare Elektricitätsmenge in der Entladung grösser ist. Die Ursache dieser Erscheinung wird sich durch unsere nachfolgenden Beobachtungen aufklären.

Wir wissen nun, dass es nur nötig ist, *die Spannung $\Delta_1$ für jede beliebige Capacität K auf jenen Wert zu bringen,* welcher nach vorstehender Formel erforderlich ist, um aus $\Delta_1$, multi-

plicirt mit dem Windungsverhältnis beider Spulen, das für die verlangte Funkenlänge ($f_2$) minimal nötige $\Delta_2$ zu erhalten.

Behalten wir die einer grösseren Capacität zukommende Magnetisirungsstromstärke für die maximale Funkenlänge bei und vermindern die Capacität wieder — etwa auf 10 oder 20 Glieder, so ist der Funke dicker, als er sein würde mit dem für diese kleinere Capacität nötigen Magnetisirungsstrom und erreicht annähernd die Dicke, die derselbe mit der zugehörigen grösseren Capacität haben würde.

Ich machte zur Bestätigung dieser Thatsache folgende Controlmessung an Funken von 30 cm Länge.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Capacität | 0,08 | 0,8 | 0,08 Mikrof. |
| Magnetisirungsstrom $J_1$ | 7,6 | 15,0 | 15,0 Amp. |
| Funkenlänge ($f_1$) | 0,035 | 0,035 | 0,062 cm |
| Scheinbare Intensität des secundären Funkens von 30 cm Länge | dünner blauer Funke | Funke mit dicker Aureole | Funke gleich dick aussehend wie der vorige |

Die Resultate des ersten und zweiten Falles stimmen überein mit dem, was wir nach Vorstehendem erwartet haben, nämlich dass ($f_1$) in beiden Fällen den gleichen Wert haben musste. Im dritten Falle aber sehen wir, dass ($f_1$) bedeutend grösser ist, woraus hervorgeht, dass die Spannung des inducirten Extrastromes und demnach die Spannung in der secundären Spule eine beträchtlich höhere wurde, nämlich 227000 Volt gegen 152000 Volt. Wir hatten im zweiten und dritten Falle beide Male die Stromstärke $J_1 = 15$ Amp., aber die Capacität im dritten Falle zehnmal kleiner als im zweiten. Es kann also mit zu kleiner Capacität für eine gewisse Stromstärke $J_1$ die Spannung für eine bestimmte Funkenlänge ($f_2$) unnütz erhöht, und damit die Isolation der Spule gefährdet werden, ohne dass die Elektricitätsmenge der Entladung erhöht wird. Diese Beobachtung zeigt, dass auch *Funken gleicher scheinbarer Dicke (Elektricitätsmenge) und gleicher Länge verschiedene Spannungen haben können, und zwar eine niedrigere Spannung mit grösserem Condensator, eine höhere mit kleinerem Condensator, wenn der Magnetisirungsstrom unverändert beibehalten wird.*

Aus diesen Beobachtungen haben wir ersehen können,

dass die Capacität des Condensators die Spannung und Intensität der secundären Funken in gewissem Sinne beeinflusst.

Was aber thatsächlich vorgeht, wenn wir die Capacität ändern, wissen wir vorläufig noch nicht und es erübrigt noch, das zu untersuchen. Wir wissen, dass die Potentialdifferenz $P$ an den Belegungen eines Condensators von der Capacität $K$ ausgedrückt wird durch die Formel

$$P = \frac{Q}{K},$$

worin $Q$ die Elektricitätsmenge bedeutet.

Für Wechselströme lautet die Formel

$$\varDelta_1 = \frac{J_1\, 10^6}{\pi\, p\, K}\ ^{1)},$$

worin $J_1$ die Stromstärke in Ampère, $p$ die Polwechselzahl pro Secunde, $K$ die Capacität in Mikrofarad und $\varDelta_1$ die Potentialdifferenz (Spannung) in Volt bedeuten. Wenn wir diesen Ausdruck für $\varDelta_1$ in die Formel des Transformationsgesetzes einfügen, so lautet dieselbe

$$\varDelta_2 = \frac{J_1\, 10^6}{\pi\, p\, K}\, \frac{n_2}{n_1}.$$

Dieser Ausdruck setzt aber nicht nur voraus, dass wir während einer Funkenentladung thatsächlich auch Polwechsel, und damit pulsirende oder oscillirende Entladungen haben, sondern sie bedingt auch, dass wir die Grösse der Zahl $p$ kennen, um mit dem Ausdrucke überhaupt etwas anfangen zu können.

Blasen wir gegen einen Funken, wie ihn Fig. 8 zeigt, einen Luftstrom von mässiger Geschwindigkeit, so zeigt derselbe das in Fig. 9 abgebildete Aussehen.

Wir bemerken in der abgeblasenen Entladung eine Anzahl parallel verlaufender Linien von wunderschöner Zeichnung. Hr. Prof. E. Hagenbach-Bischoff hatte seiner Zeit die Freundlichkeit mir die Erklärung für die Erscheinung zu geben.

Danach entsteht dieselbe dadurch, dass eine luftverdünnte Röhre, welche ein erster Funke in die Luft schlägt, durch den Luftstrom weiterbewegt wird, und dass nachfolgende Entladungen durch diese Bahn stattfinden, wodurch die Bahn

1) F. Uppenborn, Kalender f. Elektrotechniker 1900. p. 110.

jedesmal zum Aufleuchten kommt. Dass der Canal trotz dem Abblasen bestehen bleibt, erklärt Hr. E. Hagenbach dadurch,



Fig. 8.
Einzelentladung (nicht abgeblasen) direct aus dem Funkentransformator.



Fig. 9.
Abgeblasene Einzelentladung direct aus dem Funkentransformator.

dass die den Canal umgebende, jedenfalls etwas verdichtete Luftschicht für die in Betracht kommenden, kurzen Zeiten, welche zwischen zwei aufeinander folgenden Entladungen liegen, wie eine zähe Masse sich verhält.



Fig. 10. $^1/_2$ nat. Grösse.
Abgeblasene Entladung aus vier kleinen Leydener Flaschen, die durch eine *einmalige* Unterbrechung mittels des Funkentransformators, Fig. 13, p. 870, geladen wurden.

Wir haben in dieser Erscheinung ein ausgezeichnetes Mittel, den Einfluss des Condensators auf die Schichtungsabstände zu beobachten.

Es müssen ja, wenn die Luftgeschwindigkeit gleich bleibt, die Linien um so näher bei einander liegen, je schneller sich die Entladungen folgen, und umgekehrt, um so weiter voneinander entfernt sein, je grösser die Zeit

ist, welche zwischen zwei aufeinander folgenden Entladungen liegt.

Kennen wir die Luftgeschwindigkeit, so können wir aus dem Abstande zweier Linien die Zeit berechnen. Auf diese Weise fand ich durch Messung an einer photographischen Aufnahme eines mit ca. 6 m Luftgeschwindigkeit abgeblasenen Funkens, der bei einer Capacität von 1,6 Mikrof. und mit 20 Amp. Magnetisirungsstrom inducirt war, dass zwischen zwei Entladungen alsdann eine Zeit von 0,0006 Sec. liegt, woraus sich 1666 Entladungen in der Secunde ergeben.

Nun beobachtet man aber, dass die Linien (immer gleiche Luftgeschwindigkeit vorausgesetzt) nicht für alle Entladungen die gleiche Entfernung haben. Letztere ändert sich nämlich, wenn man entweder die Capacität oder den Magnetisirungsstrom ändert. Bei unseren beiden Funken (p. 861) von gleicher Länge und gleicher Dicke, von denen der eine eine Spannung von 152000 Volt, der andere aber eine solche von 227000 Volt hatte, sehen wir, dass dann, wenn die kleinere Capacität eingeschaltet ist, die Linien ausserordentlich nahe bei einander liegen, dann jedoch, wenn wir die grössere Capacität einschalten, die Linien mehrere Millimeter weit voneinander abstehen.

Beobachtet man die Abstände der Schichtung, welche sich ergeben, wenn man die Capacität des Condensators von 20 nach und nach auf 200 Glieder erhöht und dabei die für die Erreichung der maximalen Funkenlänge eben nötige Stromstärke jeweilen anwendet, so findet man, dass die Schichtung bei 20 Gliedern und 7,3 Amp. sehr nahe aneinander liegt, und mit Erhöhung der Capacität weiter und weiter wird. Wenn man diese Vergleichung in allen Teilen genau machen will, so muss man für jede Capacität die Schichtung photographiren, um daraus die Abstände der Linien zu ermitteln. Es geraten aber nicht alle Aufnahmen gleich gut, sodass man genötigt ist, für jede gleichartige Entladung mehrere Aufnahmen zu machen. Ich habe deshalb vorläufig die sich in der abgeblasenen Entladung zeigenden Entfernungen der Schichtung für die verschiedenen Capacitäten so gut wie möglich (ohne Photographie) abgeschätzt, und dabei die in folgender Zusammenstellung enthaltenen Abstände beobachtet.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Capacität | 20 | 40 | 80 | 100 | 120 | 140 | 180 | 200 | Glieder |
| | 0,16 | 0,32 | 0,64 | 0,80 | 0,96 | 1,12 | 1,44 | 1,60 | Mikrof. |
| ıgnetisirungs-strom $J_1$ | 7,3 | 9,8 | 12,0 | 13,4 | 13,6 | 14,2 | 17,0 | 17,9 | Amp. |
| ıbgeschätzte ıichtungsweite | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 3,0 | 3,5 | 4,0 | 5,0 | mm |

Hiernach hat sich, während die Capacität von 0,16 auf ;0 Mikrof. erhöht wurde, die Schichtungsweite nahezu vom ı- zum vierfachen verändert, d. h. die Teilentladungen sind ırmal langsamer erfolgt. Genauer und sicherer lässt sich diese ıobachtung wahrscheinlich mit dem rotirenden Spiegel anstellen.

Es lässt sich keine Aenderung der Schichtungsweite ernnen, wenn man die Luftstrecke, durch welche die Entlung stattfindet, innerhalb der zulässigen Grenzen grösser er kleiner macht.

Diese Teilentladungen müssen im synchronen Zusammen-.nge mit der Aenderung des Magnetfeldes, und daher mit n Schwingungen im Condensator stehen.

Aus der Formel

$$p = \frac{J_1\, 10^6}{\pi\, \varDelta_1\, K}$$

ınnen wir nun $p$, d. h. die Zahl der Polwechsel oder halben :hwingungen im Condensator berechnen, da wir ja alle Un-ıkannten des Ausdruckes rechts messen können.

Auf diese Weise erhalten wir $p$ für die Werte der Tab. VII, welcher $\varDelta_1$ den unveränderten Wert 2600 hatte, für verhiedene Magnetisirungsstromstärken und zugehörige Capaıäten, wenn wir für 10 Glieder des Condensators die berechıte Capacität von 0,08 Mikrof. zu Grunde legen. Diese Werte ɜllen wir in Tab. VIII zusammen, aus der wir die Fig. 11 nstruiren, welche als Abscissen die Capacität, als Ordinaten e Werte von $p$ enthält.

Tabelle VIII.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $J_1$ | 7,6 | 8,0 | 9,1 | 9,6 | 10,2 | 11,3 | Amp. |
| $K$ | 0,08 | 0,16 | 0,24 | 0,32 | 0,40 | 0,48 | Mikrof. |
| $p$ | 11640 | 6100 | 4620 | 3700 | 3110 | 2870 | pro Sec. |
| $J_1$ | 13,0 | 15,0 | 17,0 | 20,0 | 22,5 | 25,5 | Amp. |
| $K$ | 0,64 | 0,80 | 1,12 | 1,60 | 2,00 | 2,40 | Mikrof. |
| $p$ | 2500 | 2288 | 1850 | 1525 | 1372 | 1290 | pro Sec. |

Wir sehen, dass auch hier die Zahl $p$ für die Capacität 0,16 etwa viermal höher liegt als für die Capacität 1,60, sodass das Verhältnis der im Vorhergehenden erwähnten Abschätzung der Schichtungsabstände in der abgeblasenen Entladung ziemlich gut hiermit übereinstimmt.

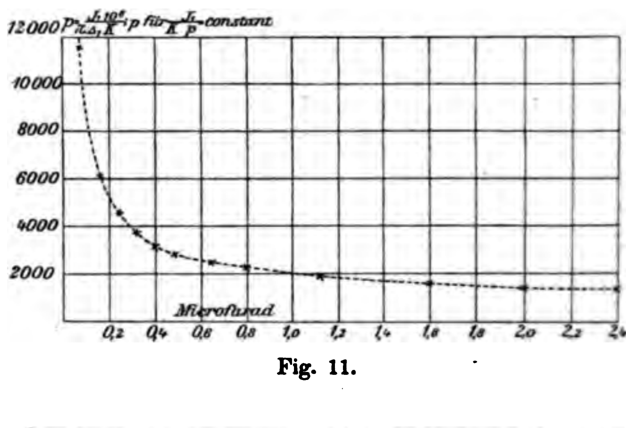



Fig. 11.

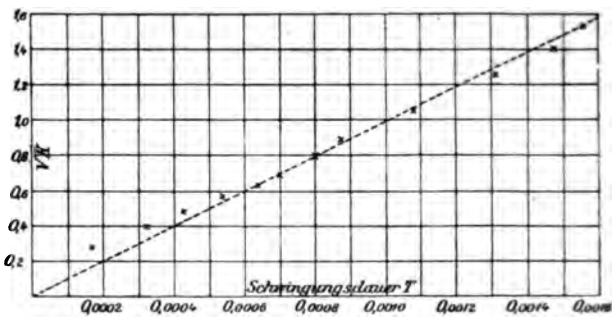



Fig. 12.

Nun ändert sich bekanntlich die Schwingungsdauer $T$ proportional der Quadratwurzel aus der Capacität des Kondensators. Um die von uns gefundenen Werte dahin zu prüfen, stellen wir die Werte aus Tab. VIII für $T = 2/p$ und $\sqrt{K}$ zusammen, und construiren aus diesen Zahlen die Fig. 12, als Ordinaten die Werte von $\sqrt{K}$, als Abscissen diejenigen von $T$, und wir sehen, dass die Punkte in der That nahezu in eine gerade Linie fallen, deren gute Uebereinstimmung mit derselben

in Bezug auf den Weg, über welchen die Zahlen gefunden worden sind, eigentlich verwundern muss.

| $\sqrt{K}$ | 0,282 | 0,400 | 0,489 | 0,566 | 0,632 | 0,692 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $T$ | 0,000172 | 0,000328 | 0,000432 | 0,000540 | 0,000642 | 0,000698 |

| $\sqrt{K}$ | 0,800 | 0,894 | 1,058 | 1,265 | 1,414 | 1,549 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $T$ | 0,000800 | 0,000874 | 0,001080 | 0,001310 | 0,001472 | 0,001550 |

Wir können aus dem Ausdruck

$$\Delta_2 = \frac{J_1 \, 10^6}{\pi \, p \, K} \; \frac{n_2}{n_1}$$

die Ursache ersehen, weshalb Entladungen bei unveränderter Länge der Luftstrecke eine andere Spannung haben müssen, wenn der Magnetisirungsstrom $J_1$ oder die Capacität $K$ einseitig geändert wird, oder wie dieselbe für verschiedene Magnetisirungsstromstärken oder Capacitäten den gleichen Wert beibehält, wenn $J_1 / p\,K$ constant ist. Mit Rücksicht darauf, dass in diesem Falle eine Spule zu ihrer höchsten Leistungsfähigkeit gebracht werden kann, ohne die Spannung in einer die Isolation derselben gefährdenden Weise zu erhöhen, können wir Capacität und Magnetisirungsstrom alsdann in Bezug auf die Spule im *Normalzustand* befindlich bezeichnen.

*Im Normalzustande befinden sich die variabeln Bedingungsgrössen für die Induction bei einem Inductorium, wenn Capacität und Magnetisirungsstrom sich so zu einander verhalten, dass die maximal zulässige Funkenlänge damit eben erreicht werden kann, aber nicht mehr erreicht wird, wenn entweder die Capacität vergrössert, oder die Magnetisirungsstromstärke verkleinert wird,* oder wenn, was das Gleiche ist, durch gleichzeitige Aenderung der Capacität und des Magnetisirungsstromes keine Aenderung der inducirten Spannung herbeigeführt wird.

Will man nach dieser Voraussetzung ein Inductorium nicht überlasten, so dürfen diese Variablen den Normalzustand nicht überschreiten, d. h. es darf nicht einseitig die Capacität zu klein, oder der Magnetisirungsstrom zu gross genommen werden.

So giebt uns die Tabelle p. 865 oben den Normalzustand für den Magnetisirungsstrom und die Capacität bei unserem Funkentransformator Nr. 18. Soll derselbe z. B. mit einer Capacität von 0,16 Mikrof. eingeschaltet werden, so ist der Normalzustand

mit einem Magnetisirungsstrom von 7,3 Amp. erreicht. Bei 1,12 Mikrof. ist das der Fall, wenn der Magnetisirungsstrom 14,2 Amp. beträgt. Oder, andererseits, will man mit 12 Amp. Magnetisirungsstrom arbeiten, so muss die zugehörige Capacität 0,64 Mikrof. betragen, um den Normalzustand zu haben.

Es geht hieraus hervor, dass bei rationell gebauten Inductorien abstöpselbare Condensatoren absolut unerlässlich sind.

Der in Frage stehende Funkentransformator Nr. 18 inducirt nach dem Vorhergehenden *im Normalzustande eine Spannung von rund 180 000 Volt*, unabhängig von der Funkenlänge oder Intensität der Entladung.

*Die im Normalzustande inducirte Spannung und die Grösse des Grenzbereiches, innerhalb welcher der Normalzustand durch Veränderung der Variablen $J_1$ und $K$ hergestellt werden kann, giebt ein wahres Bild über die Leistungsfähigkeit einer Spule.*

## V. Nach vorstehenden Gesichtspunkten ausgeführte Apparate.

So grosse Lücken die hier mitgeteilten Beobachtungen noch offen lassen, haben uns dieselben dennoch wenigstens für den rationellen Bau von Inductorien wertvolle Anhaltspunkte an die Hand gegeben. Wir kennen nun für irgend eine verlangte Funkenlänge die erforderliche Windungszahl der secundären Spule und haben nicht mehr nötig empirisch so lange, meist verschwenderisch viel Draht aufzuwickeln, bis der verfügbare Raum gefüllt ist. Wir kennen ferner ziemlich genau die in diesen Windungen inducirte Spannung und können danach die nötigen Stärken für die Isolation der Spule bestimmen. Ferner haben wir den Einfluss der Capacität des Condensators kennen gelernt. Und wie wichtig diese Kenntnisse sind, zeigen die hervorragenden Resultate, die mit einer grösseren Anzahl Inductorien erhalten wurden, welche nach den hier genannten Gesichtspunkten gebaut sind.

Es gelingt uns heute auf Grund vorstehender Beobachtungen ohne Mühe, alle Grössen für Inductorien bis zu 1 m Funkenlänge vorauszubestimmen, derart, dass der fertige Apparat die Funken auf die volle Länge giebt und zwar so, dass unter allen Umständen für jede einzelne Unterbrechung sicher auch ein Funken überspringt. Und eine wie geringe Anzahl Win-

dungen benötigen wir in einer Spule für z. B. 1 m Funkenlänge gegenüber derjenigen Anzahl, die man sonst aufzuwinden gewohnt war.

Das Carpentier'sche Inductorium für 40—45 cm Funkenlänge besitzt 153000 Windungen, und wir bringen auf Spulen für 1 m Funkenlänge nur 86000 Windungen unter. Dadurch sind wir in der Lage, Draht vom vier- bis zehnfachen Querschnitt des bei älteren Apparaten üblichen Querschnittes zu verwenden. Durch die bedeutend geringere Länge einerseits und den viel grösseren Querschnitt des Drahtes andererseits wird aber auch der Widerstand solcher Spulen ganz bedeutend kleiner. So hat das Carpentier'sche Inductorium für 40 bis 45 cm Funkenlänge einen Widerstand von ca. 50000 Ohm, während eine von uns hergestellte Spule für 100 cm Funkenlänge nur etwa 40000 Ohm hat. Der Funkentransformator Nr. 14 (Abbildungen Figg. 13 und 14), welcher bis 35 cm lange Funken liefert, hat nur einen Widerstand von ca. 3250 Ohm. In ein Oelbad gestellt, giebt dieser Apparat bis 45 cm lange Funken. Infolge des ausserordentlich kleinen Widerstandes der secundären Windungen ist der Wirkungsgrad dieser Spulen naturgemäss ein viel grösserer, denn ein Unterschied im Widerstand von über 46000 Ohm muss bei Funken von 40 cm Länge, deren Minimalspannung 220000 Volt ist, denn doch einen mächtigen Einfluss ausüben.

In der That sind denn auch Funken von solcher Dicke, wie wir dieselben an unseren Apparaten erzielen und in den Figg. 8 und 9 dargestellt haben, bisher von keiner Seite erreicht worden.

Ich liess am Ende dieses Jahres ein Inductorium für 80 cm Funkenlänge nach meinen Angaben herstellen[1]), welches nicht nur mächtige Funken dieser Länge bei Einzelunterbrechungen und bei Anwendung von Quecksilber-Schnellunterbrechern gab, sondern auch mit dem elektrolytischen Unterbrecher einen mächtigen Funkenstrom von 83 cm Länge unter fürchterlichem Getöse erzeugte.

Bei diesem Inductorium sind auf der primären Spule zwei getrennte Wicklungen angebracht, die eine mit Draht von

1) Inzwischen geliefert an Hrn. Prof. Lenard in Kiel.

0,03 cm² Querschnitt und 600 Windungen für Quecksilber- und ähnliche Unterbrecher, die andere von 0,12 cm² und 140 Windungen für den elektrolytischen Unterbrecher. Auf diese Weise kann mit diesem Inductorium ohne Auswechslung der primären

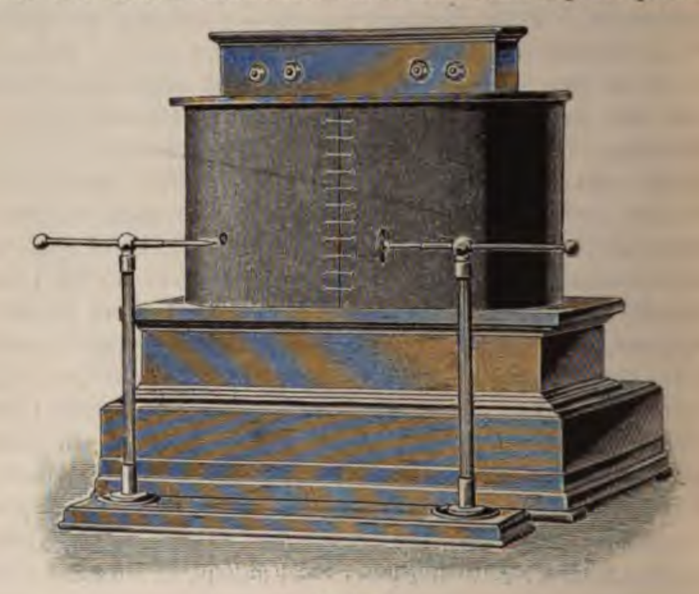


Fig. 13.



Fig. 14.

Spule oder des Eisenkerns sowohl der elektrolytische wie jeder andere Unterbrecher benutzt werden. Diese Anordnung hat sich sehr gut bewährt. Bei kleineren Spulen bis 40 cm Funkenlänge genügt es, von der Wicklung der primären Spule eine

gewisse Anzahl Windungen abzuzweigen, an welche dann der elektrolytische Unterbrecher angeschlossen wird. Auf diese Weise kann jede sonst gute Spule dazu gebracht werden, auch mit dem elektrolytischen Unterbrecher die durch die Dimensionen der Spule gegebene grösste Funkenlänge zu erhalten, ohne die vorherigen Eigenschaften der Spule zu zerstören.

Als besondere Merkwürdigkeit sei hier noch erwähnt, dass die grossen Spulen für 100 cm Funkenlänge ausserordentlich kleine Condensatoren erfordern. Dieselben geben schon mit einer Capacität von nur etwa 0,1 Mikrof. sehr kräftige Einzelfunken und solche mit Quecksilberunterbrechern hervorgebrachte auf 1 m Länge. Wird die Capacität unter Wahrung des Normalzustandes erhöht, so steigt damit die Elektricitätsmenge in der Entladung, sodass man mit diesem Inductorium ebenfalls jene charakteristischen, flammenartigen Entladungen hervorbringen kann.

Auch diese Spule hat eine besondere Primärwicklung für den elektrolytischen Unterbrecher. Der mit letzterem bei diesem Apparate erzeugte Funkenstrom von 1 m Länge gewährt einen grossartigen Anblick.

Zum Schlusse kann ich nicht umhin, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Hagenbach, meinen Dank auszusprechen für das überaus grosse Interesse, mit welchem er diese Arbeiten verfolgt, und für manche guten Ratschläge, die er mir im Verlaufe dieser Arbeiten gegeben hat.

Basel, im December 1900.

(Eingegangen 19. Mai 1901.)

## 10. *Ueber die elektrischen Schwingungen eines stabförmigen Leiters;* *von Franz Kiebitz.*

(Auszug aus der Giessener Dissertation.)

---

### Einleitung.

Oberschwingungen elektrischer Wellen, die sich längs Drähten fortpflanzen, sind von Drude[1]) nachgewiesen, von Lamotte[2]) genau gemessen und von Coolidge[3]) durch Leuchtwirkung der Drähte sichtbar gemacht worden. Auch schon die früher von Mazotto[4]) angestellten Versuche deuten auf die Existenz von Oberschwingungen hin.

Bei diesen Versuchen handelt es sich um elektrische Drahtwellen, wie sie durch die Blondlot'sche oder die Lecher'sche Versuchsanordnung hervorgerufen werden.

Es ist durchaus zu vermuten, dass auch die durch die Hertz'sche Anordnung in einem geradlinigen Erreger erzeugte Schwingung von Oberschwingungen begleitet ist, und zwar lässt sich bei einem stabförmigen Erreger das Gesetz ihrer Perioden ohne weiteres taxieren, da die Enden des Erregers stets Bäuche der Potentialschwingung sein müssen. Exact ist diese Aufgabe auf Grund der Maxwell'schen Differentialgleichungen des elektromagnetischen Wechselfeldes von Abraham[5]) gelöst worden.

Zweck der vorliegenden Untersuchungen ist es nun, diese Oberschwingungen eines Hertz'schen Erregers sowohl bei stabförmiger Gestalt als auch mit angehängten Capacitäten experi-

---

1) P. Drude, Abhandl. d. Kgl. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 23. Nr. 2. 1896.

2) M. Lamotte, Wied. Ann. **65.** p. 92. 1898.

3) W. D. Coolidge, Wied. Ann. **67.** p. 578. 1899.

4) D. Mazotto, Nuovo Cimento (3) **36.** p. 189. 1894.

5) M. Abraham, Wied. Ann. **66.** p. 435. 1898.

mentell nachzuweisen, und sowohl ihre Periode als auch ihre Dämpfung zu untersuchen.

Das Princip der Methode war dabei folgendes: In möglichst weiter Entfernung vom Erreger wurde eine Drahtleitung als Empfänger aufgestellt, deren Länge stetig verändert werden konnte. Bei einer bestimmten Länge des Empfängers war die Wirkung des Erregers auf denselben bei weitem die stärkste. Diese Länge entsprach der Resonanz des Empfängers mit der Grundschwingung des Erregers. Wenn nun die Empfängerlänge stetig verkleinert wurde, so nahm die Wirkung des Erregers auf den Empfänger nicht beständig ab, sondern es traten bei bestimmten Empfängerlängen wieder deutliche Maxima der Erregerwirkung auf. Diese Maxima werden von den Oberschwingungen des Erregers hervorgebracht.

Die Perioden der Erregerschwingung wurden aus der Resonanzlänge des Empfängers ermittelt, ihre Dämpfung aus der Steilheit der Resonanzcurven nach der Bjerknes'schen Methode.[1])

## I. Apparate und Vorversuche.

Zur Ermittelung von Resonanzlängen wurde die Funkenwirkung im Empfänger benutzt.

### 1. Erreger.

Es wurden meist zwei geradlinige Erregerdrähte $e, e'$ (Fig. 1) aus Kupfer angewendet, welche in einer Geraden lagen und nur durch eine sehr kleine, meist zwischen Messingkugeln liegende Funkenstrecke $f'$ voneinander getrennt waren.

Zur Erregung diente ein grösseres Inductorium $J$, welches bei grösster Beanspruchung Funken bis zu 40 cm Länge in Luft lieferte; es wurde aber nur mit 10—16 Volt gespeist, sodass die Funkenstrecke zwischen Spitzen (mit Deprezunterbrecher) etwa 5—8 cm betrug. Die Secundärwickelung des Erregers wurde nun aber nicht direct mit den Erregerdrähten verbunden, sondern mit den Belegungen einer isolirt aufgestellten Leydener Flasche $F$ von 28 cm Durchmesser, 30 cm

1) V. Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 74. 1891; **55.** p. 121. 1895.

Höhe des Stanniolbelages und $3\frac{1}{2}$ mm Glasdicke. Ausserdem waren die beiden Belegungen der Flasche mit einer zwischen Zinkelektroden liegenden Funkenstrecke $f$ und der Primärwicklung eines in Petroleum liegenden Teslatransformators $T$ verbunden. Die Secundärwicklung desselben (200 Windungen, Primärwicklung 12 Windungen) führt einerseits direct metallisch zu der Entladungskugel des einen Erregerdrahtes $e$, andererseits durch Zwischenschaltung einer kleinen Zuleitungsfunkenstrecke zu der Entladungskugel des anderen Erregerdrahtes $e'$.

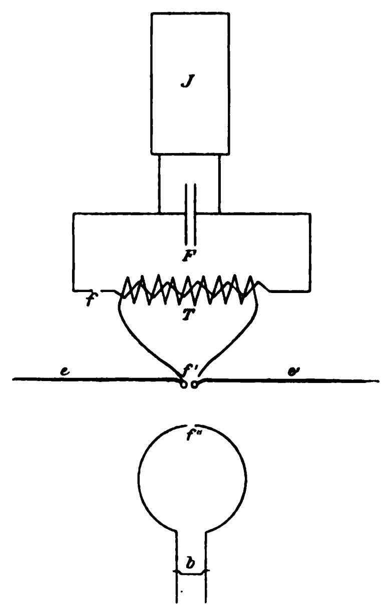



Fig. 1. Versuchsanordnung.

Durch die Zwischenschaltung des Teslatransformators erhielt man viel intensivere Schwingungen als ohne denselben. Ausserdem ist die Zwischenschaltung einer Zuführungsfunkenstrecke sehr wichtig (vgl. weiter unten p. 900).

Diese lag, ebenso wie die Erregerfunkenstrecke $f'$, in einem Petroleumbade, was durch geringe Abwärtsbiegung der Erregerdrähte ermöglicht war. Diese Drähte lagen übrigens nur auf einer sehr kleinen Länge (etwa 5 cm) in der Nähe der Funkenstrecke im Petroleum.

Es wurde zunächst ein Platinunterbrecher nach Deprez für das Inductorium benutzt.

Licht von $f$ und $f'$ war stets abgeblendet, weil es sonst die Beobachtung der secundären Funken erschwert hätte.

### 2. Empfänger.

Der Empfänger bestand aus einem horizontal liegenden, 2 mm starken Kupferdrahte, der im wesentlichen Kreisgestalt hatte und durch eine Funkenstrecke $f''$ unterbrochen war. Gegenüber derselben lief der Kreis in zwei durch eine bewegliche Drahtbrücke $b$ verbundene Paralleldrähte aus (vgl. Fig. 1), sodass durch Verschieben von $b$ die Länge des Empfängers innerhalb gewisser Grenzen stetig variirt werden konnte.

Die Secundärfunkenstrecke wurde entweder durch die sehr fein zugespitzten, auf weniger als 1 mm einander genäherter Drahtenden des Empfängers gebildet, oder diese Enden wurden zu einem Righi'schen Indicator[1]) oder zu den Glimmelektroden einer Zehnder'schen Röhre[2]) geführt.

Die Secundärfunkenstrecke $f''$ darf nicht in die Brücke $b$ eingeschaltet werden, sondern muss ihr gegenüber liegen, da die Capacität der über $b$ herausragenden Drähte des Empfängers für seine Schwingungsperiode nur dann unwesentlich ist, wenn sie dicht am Knoten der Potentialschwankungen liegt, d. h. der Funkenstrecke (dem Bauche der Potentialschwankungen) gerade gegenüber.

Aus diesem Grunde, d. h. damit die Enden der Drähte nicht störten, empfahl es sich, die Brücke möglichst kurz zu nehmen. Ihre Länge war bei den Versuchen höchstens $^1/_{10}$ der Empfängerlänge.

### 3. Resonanz eines Plattenerregers.

Einige Vorversuche wurden angestellt, bei denen Wellen ausgesandt wurden von einem Erreger, dessen 56 cm lange,

1) Ein versilberter Glasstreifen, in dessen Versilberung eine sehr feine Trennungslinie gezogen ist. Zum Teil wurde auch statt der Versilberung Stanniolbelag auf Glimmer verwendet.

2) Darunter verstehe ich die beiden auf geringe Distanz (unter $^1/_2$ mm) genäherten Elektroden einer Zehnder'schen Vacuumröhre.

6 mm dicke Messingdrähte angeschraubt waren an zwei 1 mm dicke quadratische Zinkplatten von 30 cm Seitenlänge, die in einer Ebene orientirt waren. An der Erregerfunkenstrecke trugen die Drähte Messingkugeln von 26 mm Durchmesser.

Dieser Erreger wurde zunächst ohne Teslatransformator durch ein mit 8 Volt gespeistes Inductorium getrieben, und die Wellen wurden durch den oben beschriebenen Empfänger aufgefangen, zur Controle auch noch mit kreisförmigen Drähten, deren Länge dadurch veränderlich gemacht worden war, dass sich Teile derselben übereinander schieben liessen. Das Ansprechen des Empfängers wurde nur durch die Funkenmethoden und durch Zehnder'sche Röhren beobachtet. Für jeden Empfänger gab es zunächst in der Nähe des Erregers ein Gebiet, in dem er stets ansprach, selbst wenn der Bügel *b* gar nicht auflag. Diese Erscheinung trat bei den sehr empfindlichen Righi'schen Streifen noch in einer Entfernung von $1\frac{1}{2}$ m ein. In sehr grossen Entfernungen — bei Righi'schen Streifen von 4 m ab — sprachen die Empfänger nie mehr an, und in der Mitte lag ein Gebiet, in dem das Ansprechen je nach der Lage des Bügels verschieden stark war.

Zu Resonanzversuchen wurde ein Empfänger verwendet, dessen Länge zwischen 225 und 270 cm verändert werden konnte, und zwar wurde er, da die Intensität der Funken schwer zu beurteilen war, innerhalb jenes zur Prüfung der Resonanz geeigneten Gebietes in eine so grosse Entfernung vom Erreger gerückt, dass die Empfängerlänge nur innerhalb kleiner Grenzen verändert werden konnte, ohne dass das Funkenspiel aufhörte.

Der Empfänger zeigte für maximale Wirkung (Resonanz) eine Länge von 249 cm. Das Centrum des Empfängers befand sich dabei auf der durch die Funkenstrecke $f'$ senkrecht zum Erreger liegenden, horizontalen Geraden.

Ob man die Ebene des Empfängers senkrecht stellte, sodass er allein auf die elektrische Kraft ansprach, also parallel zum Erreger (Verbindungslinie von Funkenstrecke $f''$ und Centrum des Empfängers vertical), oder horizontal, sodass er allein auf die magnetische Kraft ansprach (Verbindungslinie der Funkenstrecke $f''$ mit dem Centrum des Empfängers parallel zum Erreger), erwies sich für die Messung der Resonanzlänge als

gleichgültig, nur war die Wirkung der elektrischen Kraft be-
leutend schwächer.

Der Empfänger wurde stets in der auf die magnetische
ınd elektrische Kraft reagirenden Lage aufgestellt. Die
Funkenstrecke $f''$ war stets dem Erreger zugewandt. Diese
Stellung ist in Fig. 1 angedeutet; die Entfernung des Er-
egers vom Empfänger war aber in Wirklichkeit viel bedeu-
ender, als die Figur es angiebt.

Eine eingehende Prüfung der Abhängigkeit der Insentität
les Ansprechens von der Lage der Funkenstrecke des Em-
ıfängers ergab, dass bei horizontaler Lage der Ebene des
Empfängers sich innerhalb der Grenzen der Beobachtungs-
genauigkeit die Stärke des Ansprechens allein nach der Lage
les geometrischen Mittelpunktes des Empfängerkreises richtet,
las heisst ungeändert bleibt, wenn man denselben in der
ıorizontalen Ebene um sein Centrum dreht. Dies ist ver-
tändlich, da die magnetische Kraft eine grössere Wirkung
ergab als die elektrische.

#### 4. Geradliniger Erreger.

Der Erreger wurde nunmehr geradlinig gewählt, d. h. ohne
ıngehängte Platten, und zwar von solcher Länge — 250 cm
— dass für ihn die Resonanzlänge des Empfängers dieselbe
var wie vorhin, nämlich 249 cm.

Er bestand aus zwei 5 mm starken Kupferdrähten, deren
lach umgebogene Enden 11,3 mm dicke Messingkugeln trugen
ınd in Petroleum lagen.

Für diesen Erreger liess sich eine Oberschwingung zeigen
mit einem Empfänger, dessen Länge zwischen 78 und 92 cm
eränderlich war, und zwar ergab sich als der wahrschein-
ichste Wert für die Resonanzlänge 84 cm, also ziemlich genau
er dritte Teil der Resonanzlänge, welche der Grundschwingung
es Erregers entsprach. Diese Länge wurde mit verschiedenen
Empfängern in Abständen[1]) von 30 bis 50 cm festgestellt.

Der Versuch, die Oberschwingung dadurch zu verstärken,
ass man die Secundärdrähte des Inductoriums nicht direct

1) Abstand gerechnet von der primären Funkenstrecke $f'$ zur secun-
ären $f''$, d. h. die kürzeste Distanz zwischen Erreger und Empfänger.

hinter den Kugeln der Erregerdrähte anlegte, sondern an anderen Stellen, namentlich in $\frac{1}{3} . 249 = 83$ cm Entfernung von der Funkenstrecke, erwies sich als keine wesentliche Verbesserung, weder wenn man die Zuführung direct durch Leitung noch durch kleine Funkenstrecken ausführte.

Hingegen liess sich sehr deutlich zeigen, dass ein Empfänger, der auf die erste Oberschwingung abgestimmt war, und in der in Fig. 1 gezeichneten Lage ansprach, schwächer wirkte, wenn er den Erregerdrähten parallel verschoben wurde, und vielleicht überhaupt nicht mehr ansprach; bei weiterem Verschieben aber sprach er in etwa 1 m Entfernung von der Symmetrielinie des Erregers wiederum sehr deutlich an, eine neue Thatsache, die, wie weiter unten näher ausgeführt werden wird, ebenfalls das Vorhandensein der Oberschwingung beweist.

## II. Wellenlängen von Grund- und Oberschwingungen beim stabförmigen Erreger.

### 1. Grundschwingung.

Nach diesen vorbereitenden Versuchen wurde derselbe geradlinige Erreger von 250 cm Länge mit dem Teslastrom gespeist, und zunächst die Grundschwingung möglichst genau bestimmt.

Es ergab sich, wenn als Indicator beim Empfänger eine Zehnder'sche Röhre, Funken zwischen Spitzen und Righi'sche Streifen (vgl. p. 875, Anm. 1) benutzt wurden, eine Resonanzlänge des Empfängers von 248 cm. Die Distanz zwischen der primären und der secundären Funkenstrecke variirte dabei von 1,5 m (bei den am wenigsten empfindlichen Indicatoren) bis zu 4 m (bei der Verwendung von Righi'schen Streifen.

### 2. Oberschwingungen.

Die Bestimmung von Oberschwingungen gelang auch hier zunächst nur für die erste. Erst als störende Büschelentladungen, die sich an den freien Enden der Erregerdrähte zeigten, durch sorgfältiges Abrunden derselben möglichst verkleinert und dann durch Anschmelzen kleiner Siegellackkuppen ganz beseitigt worden waren, gelang es, weitere Oberschwin-

gungen durch geeignet dimensionirte Resonatoren von der angegebenen Form nachzuweisen.

Es ergab sich deutlichste Resonanz bei 83, 50,5 und 36,5 cm Länge des Empfängerdrahtes. Diese Längen sind fast genau ungeradzahlige Teile der Resonanzlänge der Grundschwingung; denn es ist:

| | | |
|---|---|---|
| 248 : 3 = 82,7, | beobachtet ist: | 83,0, |
| 248 : 5 = 49,6, | „ „ | 50,5, |
| 248 : 7 = 35,4, | „ „ | 36,5. |

Die Existenz weiterer harmonischer Oberschwingungen von ungeradzahliger Ordnung wurde in folgender Weise nachgewiesen.

Es wurden Kreise als Empfänger hergestellt aus $^1/_2$ mm starkem Kupferdraht, welche eine winzige, bei allen möglichst gleich grosse Funkenstrecke zwischen äusserst fein gefeilten, spitzen Drahtenden enthielten[1]); die Längen dieser Kreise betrugen genau $248/h$ cm für $h = 8$ bis 21. Der Empfänger von der Länge 248/8 wurde in 45 cm Abstand vom Erreger aufgestellt, wo auch infolge von elektrostatischer Influenz nie mehr secundäre Funken erregt wurden. Dann wurde genau an seine Stelle der nächst kleinere Empfänger von der Länge 248/9 gestellt, der dann sofort sehr deutlich auf die vierte Oberschwingung ansprach. Etwas näher wurde dann der Empfänger von der Länge 248/10 aufgestellt, doch weit genug, damit er nicht erregt wurde; an derselben Stelle sprach aber der kleinere Empfänger von der Länge 248/11 lebhaft an. Dieses Verfahren wurde fortgesetzt, und es gelang, noch für den Empfänger von der Länge 248/17 eine Stelle aufzufinden, an welcher er deutlich ansprach, ohne dass daselbst eine Einwirkung auf den grösseren, 248/16 cm langen Empfänger zu bemerken gewesen wäre.

Dabei war es aber nötig geworden, bis auf 4 cm an den Erreger heran zu gehen, und von nun an gelang mit den noch

---

1) Die Anwendung Righi'scher Streifen, die noch grössere Empfindlichkeit geboten hätten, wäre nicht günstig gewesen, weil bei der kurzen Länge der Resonatoren störende Reflexionen an der Berührungsstelle des Resonators mit dem Righi'schen Streifen zu befürchten gewesen wären.

kleineren Resonatoren der Nachweis weiterer Oberschwingungen wegen ihrer geringen Intensität nicht mehr.

Da die Resonatorenden nur sehr geringe Capacität besitzen, so ist die Resonanzlänge annähernd gleich der halben Wellenlänge der ihn erregenden Schwingung.

*Durch diese Versuche ist also nachgewiesen, dass ein stabförmiger Erreger zahlreiche (8) harmonische Oberschwingungen ungeradzahliger Ordnung besitzt.*

### 3. Energieverteilung der magnetischen Kraft.

Die Erscheinung des abwechselnden Aufleuchtens und Verlöschens eines abgestimmten Resonators, der parallel zu den Erregerdrähten in geeigneter Entfernung verschoben wird, liess sich hier noch bei dem auf die dritte ungeradzahlige Oberschwingung abgestimmten Empfänger deutlich erkennen; aber hier war schon der Streifen zwischen dem Gebiete, in dem der Empfänger schon durch elektrostatische Wirkungen beeinflusst wird, und dem, in welchem er überhaupt nicht mehr anspricht, nur 6 cm breit. Für noch kleinere Wellen wird er zu schmal, als dass die Erscheinung überzeugend dargethan werden könnte.

### 4. Knotenlinien der ersten Oberschwingung.

Für den Fall der ersten Oberschwingung wurde die soeben besprochene Erscheinung genauer untersucht und zu einer Prüfung der von Abraham berechneten Knotenlinien benutzt.

Zu dem Zwecke wurden mit Hülfe eines Resonators von 83 cm Länge in einem Quadranten der horizontalen Meridianebene der Erregerdrähte (vgl. Fig. 2) alle diejenigen Lagen des Centrums der vom Resonator umgrenzten Fläche aufgesucht, in denen der Resonator regelmässig ansprach, aus denen er jedoch nicht in der Richtung vom Erreger fort verschoben werden konnte, ohne dass das Ansprechen aufhörte.

Drehung der Resonatorfläche in sich um ihr Centrum erwies sich dabei ohne Einfluss, abgesehen von den in der Verlängerung der Erregerdrähte liegenden Stellen. Dort wurde die Funkenstrecke den Erregerenden zugewandt, sodass auch hier nur die magnetische Kraft des Resonators wirkte.

Auf diese Weise musste die Verbindungslinie der Mittelpunkte der Resonatorfläche in allen diesen Lagen eine Curve gleicher Intensität der magnetischen Kraft der Oberschwingung ergeben, und durch die Aufnahme derartiger Curven mit 83 cm langen Resonatoren von verschieden grosser Empfindlichkeit des Indicators musste ein Bild von der Energieverteilung der magnetischen Kraft in der Umgebung des Erregers entstehen.

Derartige Curven wurden beobachtet und sind in der Fig. 2 schwach gezeichnet.

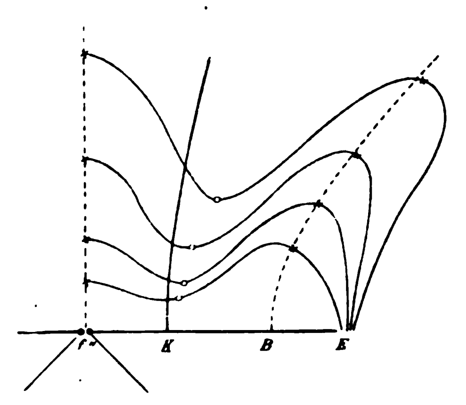



Fig. 2. Curven gleicher Energie der 1. Oberschwingung. Maassstab 1 : 35.

Abraham[1]) definirt als Knoten- und Bauchlinien der magnetischen Kraft der $n^{\text{ten}}$ Oberschwingung in einer Meridianebene die Verbindungslinie der Punkte, in denen die Curven gleicher Energie berührt werden von Ellipsen, deren Brennpunkte die Enden der Erregerdrähte sind. Er findet, dass die Knoten- und Bauchlinien gefunden werden als jenen Ellipsen confocale Hyperbeln; ist die Länge des Erregers gleich 1, so sind die reellen Axen $y$ dieser Hyperbeln dadurch bestimmt,

---

1) Die hier gegebene, auf Vorschlag des Hrn. Dr. Abraham in Göttingen ausgeführte Discussion der Knoten- und Bauchlinien schliesst sich enger an die Theorie an, als die in meiner Dissertation enthaltene und führt jedenfalls für die Bauchlinie zu einer sehr guten Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Ich bin Hrn. Dr. Abraham für seinen wertvollen Vorschlag sehr dankbar.

dass für ihre Werte eine gewisse Function Maxima oder Minima annimmt, die bis auf Grössen von der Ordnung $\varepsilon^2$ gleich

$$\frac{\cos^2 \frac{n \pi y}{2}}{1 - y^2}$$

zu setzen ist; dabei bedeutet $\varepsilon$, wenn man den Querschnittsradius der Erregerdrähte $\varrho$ nennt, die Grösse

$$\varepsilon = \frac{1}{4 . \operatorname{lognat} \frac{1}{\varrho}};$$

im vorliegenden Falle also

$$\varepsilon = \frac{1}{27,631 \ldots}.$$

In der Fig. 2 sind nun die Punkte markirt worden, in denen die Curven gleicher magnetischer Energie von den Ellipsen berührt werden, deren Brennpunkte die Enden des Erregers sind, und zwar die einem Minimum angehörenden durch das Zeichen ○ und die einem Maximum entsprechenden durch Kreuze ×.

Die Function

$$\frac{\cos^2 \frac{n \pi y}{2}}{1 - y^2}$$

nimmt Extremwerte an für $n = 3$ an den Stellen $y = 0$, $^1/_3$ und 0,737 ... Diesen Werten entsprechen die Mittelnormale auf dem Erreger sowie zwei Hyperbeln, von denen die eine in der Figur stark ausgezogen ist (Knotenlinie), die andere punktirt (Bauchlinie).

Die theoretische Bauchlinie fällt mit der experimentellen so genau zusammen, als es bei der vorliegenden Beobachtungsgenauigkeit zu erwarten ist. Die starke Abweichung der Knotenlinie rührt jedenfalls nicht daher, dass unser Erreger eine endliche Dicke hat, während die Berechnung Abraham's die Erregerdicke zunächst vernachlässigt; denn wenn man die Correction berechnet, die bei Berücksichtigung der Stabdicke an der Länge des Leiters anzubringen ist, so erhält man eine Hyperbel, die von der in der Figur gezeichneten so wenig abweicht, dass sie nicht deutlich getrennt von dieser eingetragen werden könnte.

Eine vollkommene Uebereinstimmung ist auch gar nicht zu erwarten, weil man mit dem Empfänger von 5,5 qdm Flächeninhalt einen gewissen Integralwert der magnetischen Kraft beobachtet und nicht genau ihre Intensität im Mittelpunkte des Resonatorkreises.

Dass eine Abweichung nur für die Knotenlinie hervortritt, legt die Vermutung nahe, dass man es hier mit störenden Einflüssen der Zuleitungsdrähte zu thun hat, die in den entfernteren Punkten der Bauchlinie nicht mehr zu bemerken sind.

### III. Verschieden geformte Erreger.

Das Gesetz der Oberschwingungen wird, wie vorauszusehen ist, ein ganz anderes, wenn die Erregerdrähte grosse Metallmassen tragen.

So wurde ein Erreger construirt, der aus zwei hohlen Messingkugeln von 20 cm Radius bestand, deren Oberflächen 76 cm voneinander entfernt waren; an jeder wurde ein 38 cm langer, 5 mm dicker Messingdraht befestigt, und zwischen den gut halbkugelig abgefeilten Enden dieser Drähte sprangen die Funken über.

Die erste einigermaassen scharfe Resonanz lag bei 80 cm Länge des Empfängers. Diese Resonanz muss einer Oberschwingung entsprechen, da die Grundschwingung etwa zu $\lambda/2 = 385$ cm taxiren ist. Ferner traten, im Gegensatze zu der ausserordentlich verschwommenen Grundschwingung sehr scharfe Resonanzen hervor bei 60, 49 und 38 cm Länge des Empfängerdrahtes. Die Oberschwingungen sind also nicht harmonisch.

Der bei den Vorversuchen beschriebene Erreger mit den Zinkplatten zeigte ausser der dort beobachteten Grundschwingung des ganzen Systems Oberschwingungen mit halben Wellenlängen von

108, 51 und 34 cm.

Die Harmonie der Oberschwingungen wurde noch schlechter, als ein längerer geradliniger Erregerdraht angewendet wurde, der 5 mm dick und 240 cm lang war und an seinen Enden dieselben Platten trug.

Aus den in 4 m Abstand vorgenommenen Beobachtungen ergab sich die beste Resonanz zwischen 384 und 390 cm.

Die (unharmonischen) Oberschwingungen wurden festgestellt durch Resonanz mit Empfängern von der Länge 238 bis 240 cm, 112, 86 und 71 cm.

## IV. Dämpfung von Grund- und Oberschwingung.

### 1. Beobachtungsmethode.

Zur Messung der Dämpfung der Schwingungen wurde die Methode von Bjerknes benutzt, die darin besteht[1]), die Resonanzcurven aufzunehmen, die man erhält, wenn man die Länge verschiedener Empfängerdrähte als Abscissen, die zugehörige Intensität (Energie) der elektrischen Schwingung im Resonator als Ordinate aufträgt.

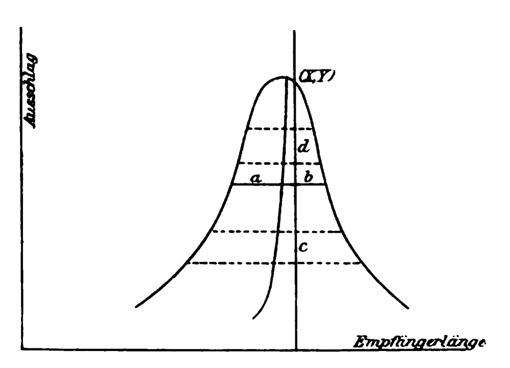



Fig. 3. Construction von Bjerknes.

Aus diesen Resonanzcurven wird die Wellenlänge der Schwingung und ihre Dämpfung durch die folgende von Bjerknes angegebene geometrische Construction gefunden:

Man zeichnet (Fig. 3) in der experimentell gefundenen Curve eine Anzahl Sehnen parallel der Abscissenaxe und sucht die Mittelpunkte dieser Sehnen. Diese Mittelpunkte bestimmen eine gleichseitige Hyperbel, deren Asymptote man construirt. Diese Asymptote schneidet die Resonanzcurve im Isochronitätspunkte. Die Abscisse dieses Punktes ist die Isochronitätslänge des Empfängers $X$, die Ordinate sei $Y$. Man misst nun die vier Segmente $a$, $b$, $c$, $d$ ab, worin sich $Y$ und eine beliebige Sehne teilen, und bestimmt den Mittelwert der

1) V. Bjerknes, Wied. Ann. 55. p. 151. 1896.

logarithmischen Decremente von Erreger und Empfänger nach der Formel:

$$\omega = \frac{\pi}{x} \cdot \sqrt{\frac{a\,b\,c}{d}}.$$

$\omega$ ist dabei das arithmetische Mittel aus den logarithmischen Decrementen des Erregers und des Empfängers.

Das logarithmische Decrement $\gamma$ einer elektrischen Schwingung von der Periode $x$ ist dabei durch die Annahme definirt, dass das Potential $\varphi$ eine periodische Function der Zeit $t$ von der folgenden Form ist:

$$\varphi = e^{-\frac{\gamma t}{x}} \cdot \left( A \,.\, \sin \frac{2\,\pi\,t}{x} + B \,.\, \cos \frac{2\,\pi\,t}{x} \right).$$

Voraussetzung bei der Bjerknes'schen Methode ist, dass die elektrischen Schwingungen Sinusform haben und ein constantes logarithmisches Decrement besitzen. Die Methode ist nur anwendbar, wenn die Resonanzcurve genügend steil ist, das Decrement also keinen zu grossen Wert hat. Bjerknes findet, dass seine Construction brauchbar ist, solange das mittlere Decrement $\omega$ den Wert 1 nicht übersteigt.

Da nach Bjerknes das Decrement der Schwingung merklich von der Grösse der Funkenstrecke abhängt, so wurde der Erreger möglichst stabil aufgestellt, damit immer mit constanter Funkenstrecke gearbeitet wurde. Als Erreger wurde der stabförmige Erreger von 250 cm Gesamtlänge und 5 mm Dicke benutzt.



Fig. 4. Quadrantelektrometer.

Die Intensität der elektrischen Wellen im Resonator ist nur sehr schwer durch Funkenmethoden zu messen. Es wurde daher wie bei Bjerknes zunächst ein kleines Elektrometer (vgl. Fig. 4) verwendet. Dieses bestand aus zwei Messingquadranten $Q$ von 1,5 mm Dicke und 15 mm Radius, welche horizontal lagen und von je einem 12 mm langen und 2 mm

dicken Messingdrahte getragen wurden, der in senkrechter Richtung isolirt durch den Boden des Elektrometergehäuses geführt war. Die herausragenden Enden dieser Drähte waren zur Vermeidung von Contactwiderständen amalgamirt, und an sie wurden die gleichfalls amalgamirten Enden des Empfängerdrahtes von der in der Figur gezeichneten und auch oben beschriebenen Form angelegt. Ueber diesen Quadraten schwebte eine 28 mm lange Nadel aus dünnem Aluminiumblech; ihre Form ist aus der Figur ersichtlich. Diese Nadel $N$ hing an einem 4 cm langen Quarzfaden und trug einen leichten Spiegel. Es wurde der erste Ausschlag der Nadel nach Einleitung der Erregerfunken beobachtet.

Das Elektrometer ist um so empfindlicher, je näher die Nadel den Quadranten ist. Für die vorliegenden Beobachtungen zeigte sich die Empfindlichkeit geeignet, die man erhielt, wenn die Nadel in 2 mm Höhe über den Quadranten schwebte, und ihre Axe mit der Verbindungslinie der Mitten der Quadranten Winkel von 30—45° bildete. Die Schwingungsdauer der Nadel betrug 3,6 Secunden.

Bei sämtlichen Elektrometerbeobachtungen, von denen die Rede sein wird, war die Aufstellung die in Fig. 1 gezeichnete. Das Elektrometer war stets dem Erreger zugewandt.

Unter Entfernungen zwischen Erreger und Empfänger sind stets die Abstände des Elektrometers von der primären Funkenstrecke verstanden.

Nun ist aber die Frage, ob der erste Ausschlag des Elektrometers proportional dem Zeitintegral der Energie der elektrischen Schwingungen im Resonator ist, weil davon die Anwendbarkeit der Bjerknes'schen Construction abhängt. Man kann dies dadurch prüfen, dass man zusieht, ob bei bekannten Potentialdifferenz der Quadranten des Elektrometers der erste Ausschlag der Nadel proportional dem Quadrat dieser Potentialdifferenz ist. Darüber geben die nachstehenden Beobachtungen Aufschluss:

An die Quadranten wurden folgende durch Accumulatoren erzeugte Spannungen $V$ gelegt:

$$V = 4,\ 6,\ 10,\ 16,\ 72 \text{ Volt.}$$

Die zugehörigen Ausschläge betrugen:

$$a = 2,\ 3,\ 7,\ 18,\ 146 \text{ mm.}$$

Das Verhältnis $V^2/a$ ist nicht constant, sondern besitzt die folgenden beständig zunehmenden Werte:

$$\frac{V^2}{a} = 8,\ 12,\ 14,\ 14,\ 36.$$

$V^2/a$ ist also nur innerhalb eines kleinen Intervalles von Potentialdifferenzen (6—16 Volt) annähernd constant.

Um trotz dieses Umstandes die Methode von Bjerknes mit einiger Genauigkeit anwenden zu können, musste es zweckmässig erscheinen, die Resonanzcurve möglichst nur in sehr grosser Nähe der Resonanzstelle zu benutzen, um nur kleine Intervalle von Potentialdifferenzen zu verwerten.

Die so benutzten Elektrometerausschläge liegen in dem Gebiete (25—40 mm), in welchem annähernde Proportionalität zwischen dem ersten Ausschlag und dem Quadrat der Potentialdifferenz nach der obigen Beobachtung besteht.

Man erhält eine für die Construction geeignete Form der Resonanzcurve, wenn man als Einheit der Länge des Empfängerdrahtes (der Abscissen in der Figur) nicht etwa 1 cm wählt, sondern die Resonanzlänge, und als Einheit der Ausschläge (der Ordinaten) den Ausschlag bei grösster Resonanz.

### 2. Ergebnisse mit dem Quadrantelektrometer.

Von den Beobachtungen, die mit dieser Anordnung ausgeführt wurden, ergaben die besten für das mittlere Decrement der Grundschwingung den Wert 0,41; dabei war die Resonanzcurve in 2 m Entfernung zwischen Erreger und Empfänger beobachtet worden, und die stärkste Resonanz bei 236 cm Drahtlänge vorhanden. Auf die erste Oberschwingung sprach der Resonator bei 65 cm Länge am deutlichsten an (Entfernung 55 cm), und die Resonanzcurve ergab für das logarithmische Decrement den Wert 0,5. Für die nächste Oberschwingung liess sich die Stelle der grössten Resonanz bei 54 cm bestimmen; eine zur Berechnung der Dämpfung geeignete Curve war aber nicht aufzustellen.

Die Beobachtungen mit dem benutzten Elektrometer waren dadurch ausserordentlich erschwert, dass sich die Nadel sehr oft dauernd elektrisirte und dann ihre Ruhelage verlegte. Wenn dieses eintrat, musste die Nadel durch Berührung entladen werden, und da bei der äusserst zarten Construction

dieses feinen Elektrometers geringe Stösse sehr schädlich waren, so war auch bei den durch das Oeffnen des Gehäuses hervorgerufenen Erschütterungen eine Aenderung der Empfindlichkeit des Instrumentes oft nicht zu vermeiden, und dann musste die Beobachtungsreihe abgebrochen werden. Ausserdem kamen sehr grosse Unregelmässigkeiten vor, die nur durch elektrostatische Influenz der Erregerdrähte zu erklären waren. Man konnte diese Influenzwirkung nachweisen, wenn man die Erregerdrähte so weit voneinander entfernte, dass keine Funkenbildung mehr zu stande kam.

Durch genaue Einstellung des Elektrometers in die Symmetrieebene des Erregers (Aequatorebene) konnte zwar dieser Einfluss eliminirt werden. Da jedoch diese Einstellung mit genügender Genauigkeit nur durch den Versuch mit auseinander gezogenen Erregerdrähten ermittelt werden konnte, während doch die Funkenstrecke des Erregers immer dieselbe sein sollte (vgl. oben p. 885), so war dieses Einstellungsverfahren ausgeschlossen.

### 3. Einarmiges Elektrometer.

Es erschien daher zweckmässig, ein Elektrometer (von geringer Capacität) zu construiren, welches gestattet, elektrostatische Wirkungen sofort als solche zu erkennen, damit man geeignete Stellungen für das Elektrometer aufsuchen konnte, ohne am Erreger etwas verschieben zu müssen, und bei dem ausserdem Elektrisirung der Nadel von vornherein ausgeschlossen ist.

Ein solches Elektrometer wurde dadurch geschaffen, dass an der Unterbrechungsstelle des secundären Stromkreises das eine Drahtende die Form eines leicht und messbar beweglichen Armes erhielt, welcher von dem anderen, wohl abgerundeten Ende infolge der wechselnden entgegengesetzten Ladungen durch die Wirkung der elektrischen Wellen angezogen, infolge der gleichnamigen Elektrisirung durch elektrostatische Influenz der Erregerdrähte hingegen abgestossen wurde.

Diese abstossende Wirkung setzte immer etwas eher ein, als die der elektrischen Wellen, sodass, wenn der Empfänger nicht genau in der Aequatorebene des Erregers stand, man immer zunächst einen kleinen Anstoss nach der falschen Richtung beobachtete, ehe der Hauptausschlag erfolgte. Eine

dauernde Elektrisirung der mit dem Empfängerdrahte leitend verbundenen Nadel konnte natürlich nicht zu stande kommen.

Die freie Beweglichkeit des einen Endes des Empfängerdrahtes war dadurch hergestellt worden, dass in einem Gehäuse an einem 5 cm langen Quarzfaden (vgl. Fig. 5) ein 20 mm langes und 4 mm breites, sehr dünnes Kupferblättchen (Elektrometernadel) $N$ so aufgehängt war, dass es nach seiner Länge horizontal, der Breite nach vertical schwebte. Zum Zwecke der Ablesung mit Scala und Fernrohr war dieses Blättchen mit einem sehr leichten Spiegel $S$ starr verbunden. In der Verlängerung des Fadens war eine äusserst feine, 4 mm lange Kupferdrahtspitze $s$ an die Nadel gelötet; diese berührte die Oberfläche eines Quecksilberkügelchens $Hg$, das auf dem breit geschlagenen, amalgamirten Ende eines geraden, horizontalen, 2 mm dicken Kupferdrahtes $D$ von $7\frac{1}{2}$ cm Länge lag, der mit Siegellack in die Wand des Gehäuses gekittet war.

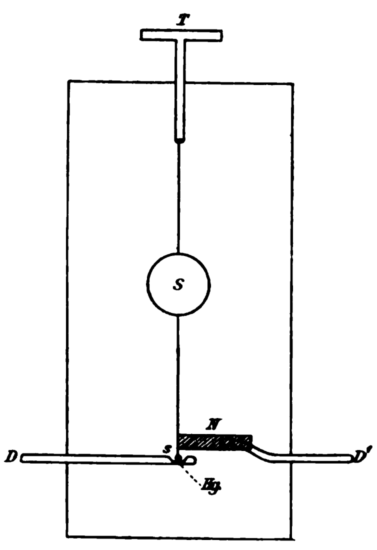


Fig. 5. Einarmiges Elektrometer.

Ein zweiter Kupferdraht $D'$ von den gleichen Dimensionen war in die gegenüberliegende Wand gekittet und lag fast genau in der Verlängerung dieses Drahtes, sodass ein Zwischenraum von 1 cm zwischen beiden Drähten blieb; sein inneres Ende war um 4 mm aufwärts gebogen, sodass es genau in der Höhe der Nadel lag.

An die aus dem Gehäuse herausragenden Enden der Kupferdrähte wurden die Enden der oben (p. 875) beschriebenen Empfänger angelegt.

Das Elektrometer war um so empfindlicher, je näher die Nadel $N$ dem inneren Ende des Drahtes $D'$ war. Mit Hülfe eines Torsionskopfes $T$ wurde sie so eingestellt, dass sie mit der Richtung der Drähte $D$ und $D'$ einen Winkel von $30^0$

bildete, sodass die Distanz zwischen dem inneren Ende von $U$ und der Nadel $N$ etwa 4 mm betrug.

Dann lagen die beobachteten Ausschläge etwa zwischen 1 und 4 mm.

Wurden an dieses Elektrometer die Pole der Accumulatorenbatterie angelegt, so betrug der erste Ausschlag bei

$$V = 4,\ 6,\ 10,\ 12,\ 16,\ 72 \text{ Volt},$$

$$a = 0{,}1,\ 0{,}3,\ 0{,}9,\ 1{,}4,\ 2{,}5,\ 91 \text{ mm}.$$

Daraus ergiebt sich für $\frac{V^2}{a}$:

$$\frac{V^2}{a} = 160,\ 120,\ 111,\ 103,\ 101,\ 57\,.$$

Die ersten Ausschläge konnten also in dem benutzten Intervalle (1—4 mm) annähernd als proportional dem Quadrate der Potentialdifferenz angesehen werden (vgl. oben p. 886).

Die Schwingungsdauer der Nadel betrug nur 1,4 Secunden.

Es war ausserordentlich schwierig, die Elektrometernadel so einzustellen, dass die Spitze genau senkrecht unter dem Aufhängepunkte lag, auch musste peinlich auf völlige Reinheit der Quecksilberoberfläche geachtet werden, weil sonst leicht Verlegungen des Nullpunktes vorkamen und die Reibung zu stark wurde. Wenn aber einmal dieses Elektrometer fehlerfrei eingestellt war, so zeigte es neben sehr exacten Ausschlägen den grossen Vorteil, dass sich mit ihm lange und ausführliche Beobachtungsreihen ausführen liessen, ohne dass durch zufällige Störungen die Empfindlichkeit geändert wurde.

Darum war diese Construction dem empfindlicheren Quadrantelektrometer vorzuziehen.

Der Deprezunterbrecher versagte oft, wenn er längere Zeit im Gange war, und er wurde darum durch einen Quecksilberturbinenunterbrecher ersetzt, welcher die günstigste Wirkung ergab, wenn er 100 mal in einer Secunde den Strom öffnete.

### 4. Resonanzcurven.

Es wurden Resonanzcurven für die Grundschwingung und für die erste Oberschwingung bestimmt für den $2\,{}^1/_2$ m langen Erreger mit Hülfe kreisförmiger, durch Bügelverschiebung in ihrer Länge veränderlicher Empfänger. Vor der Aufzeichnung

der Resonanzcurven wurde an den Ausschlägen eine Correction angebracht, die dem Umstande Rechnung trug, dass sich beim Verschieben des Bügels der Flächeninhalt des Empfängers und damit die Zahl der von ihm geschnittenen Kraftlinien ändert.

Es ergab sich, dass die Resonanz um so schärfer war, je grösser der Abstand zwischen Erreger und Empfänger gewählt wurde. Für die besten Beobachtungen, die gelungen sind, stellt in der Fig. 6 die Curve $g_{100}$ die Resonanz der Grund-

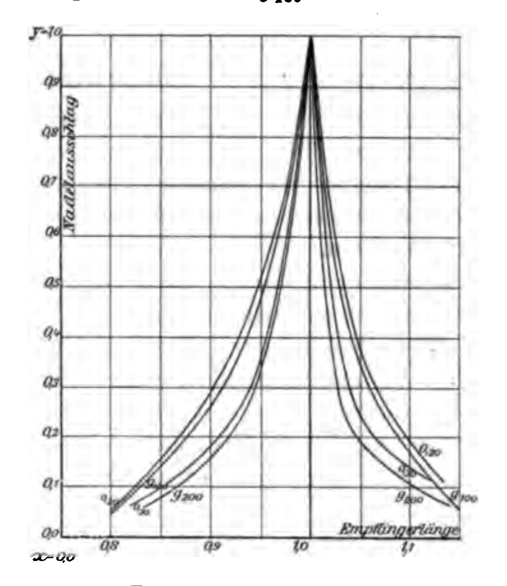



Fig. 6. Resonanzcurven.

schwingung dar, welche in 100 cm Entfernung beobachtet wurde, $g_{200}$ die in 200 cm Abstand gefundene. Die Curve $0_{20}$ giebt ein Bild der ersten Oberschwingung in 20 cm Abstand, die Curve $0_{30}$ dasselbe in 30 cm Abstand.

Grössere oder kleinere Abstände zu wählen, empfahl sich nicht, weil dann die Ausschläge zu klein bez. zu gross waren, als dass die Beobachtungen zur Aufstellung einer geeigneten Resonanzcurve hätten dienen können.

Die Wahl der Abscissen und Ordinaten der Resonanzcurve ist oben (p. 887) besprochen worden. In der Zeichnung sind übrigens sämtliche Abscisssen verdoppelt worden, da sich

die sonst allzuspitzen Curven nicht gut zu einer graphischen Wiedergabe der Erscheinung eignen.

Aus der Fig. 6 ergiebt sich, dass *die Resonanzcurve um so steiler wird, je grösser die Entfernung zwischen Erreger und Empfänger ist, d. h. dass die mittlere Dämpfung vom Erreger und Empfänger um so bedeutender ist, je näher dieselben einander kommen.*

Dieses Resultat war zu erwarten wegen der stärkeren Uebertragung der Energie des Erregers auf den Empfänger bei grösserer Annäherung Beider.

### 5. Rechnerische Resultate für den kreisförmigen Empfänger.

Jede zur Berechnung der Decremente benutzte Resonanzcurve wurde erhalten als Mittel aus drei bis fünf direct nacheinander bei unveränderter Versuchsanordnung aufgenommenen Beobachtungsreihen, die meistens bis auf wenige Procente untereinander übereinstimmten.

In der Resonanzcurve wurden die Mittelpunkte $\xi$, $\eta$ derjenigen zur Abscissenaxe parallelen Sehnen graphisch bestimmt, welche durch direct beobachtete Curvenpunkte $x$, $y$ gingen. Dann wurde die Asymptotenlage der gleichseitigen Hyperbel ermittelt, auf der sie nach Bjerknes liegen (vgl. p. 884).

Beispielsweise war für die Grundschwingung in 1,5 m Abstand die in Fig. 7 gezeichnete Resonanzcurve gefunden worden. Die direct beobachteten Punkte sind darin angegeben. Legt man durch dieselben zur Abscissenaxe parallele Sehnen, so erhält man Punkte ($\xi$, $\eta$), deren Abscissen $\xi$ in der ersten, deren Ordinaten $\eta$ in der zweiten Columne der Tab. 1 eingetragen sind. Diese Punkte sollen auf einer Hyperbel mit den Asymptoten $\eta = 0$, $\xi = X$ liegen, wobei $X$ die noch zu bestimmende Isochronitätslänge ist, d. h. die Coordinaten dieser Punkte sollen die folgende Gleichung erfüllen:

$$(\xi - X)\eta = a.$$

Hierin ist $a$ eine Constante, die man eliminiren kann, wenn man bedenkt, dass auch der Punkt $\xi = 1$, $\eta = 1$, in dem die Sehne verschwindet, der Hyperbel angehören muss, dass also die Gleichung besteht

$$a = 1 - X.$$

Führt man diesen Wert in die obige Gleichung ein, so erhält man:

$$(\xi - X) \cdot \eta = 1 - X$$

oder

$$X = \frac{1 - \xi\,\eta}{1 - \eta}.$$

Diese Gleichung ist dazu geeignet, den unbekannten Asymptotenabstand $X$ aus den gezeichneten Hyperbelpunkten $(\xi, \eta)$

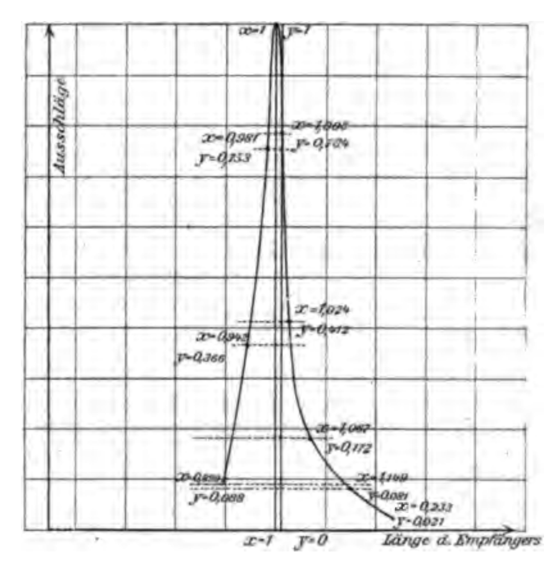



Fig. 7. Beispiel.

zu berechnen. Es ergaben sich für $X$ die in der dritten Columne der Tab. 1 aufgeführten Werte.

Tabelle 1.

| $\xi$ | $\eta$ | $X$ |
|---|---|---|
| $\xi$ = 0,997 | $\eta$ = 0,784 | $X$ = 1,011 |
| 0,996 | 0,753 | 1,012 |
| 0,985 | 0,412 | 1,011 |
| 0,984 | 0,366 | 1,011 |
| 0,988 | 0,172 | 1,004 |
| 1,025 | 0,091 | 0,998 |
| 1,026 | 0,088 | 0,997 |

Diese Tabelle zeigt, dass man nur aus den Punkten des spitzen Teiles der Curve einen constanten Wert $X = 1{,}011$ für

den Asymptotenabstand erhält. Diese Grösse $X$ ist die Isochronitätslänge des Empfängers (vgl. oben p. 884); sie beträgt im vorliegenden Falle, in Centimetern ausgedrückt:

$$1{,}011 . 239 = 242 \text{ cm},$$

weil die Resonanzlänge 239 cm betrug.

Zur Berechnung des Decrementes können nur die Punkte unserer Resonanzcurve verwendet werden, die in der Nähe der Resonanzstelle, d. h. in dem spitzen Teile der Curve liegen. Bei der Berechnung muss man die Länge der zur Abscisse $X$ gehörigen Ordinate $Y$ ablesen.

Da sie bei dem vorliegenden Beispiel $Y = 0{,}704$ ist, so ergeben die Sehnen, welche durch die beobachteten Punkte der Abscissenaxe parallel gelegt werden, für die Abschnitte $a$, $b$, $c$, $d$ der Construction die in den ersten vier Columnen der Tab. 2 angegebenen Längen. Aus ihnen erhält man nach der Formel

$$\omega = \frac{\pi}{X} \sqrt{\frac{a\,b\,c}{d}}$$

für die Decremente $\omega$ die in der fünften Columne der Tab. 2 verzeichneten Werte $\omega'$, deren Mittelwert $\omega = 0{,}097$ ist.

Tabelle 2.

| $a =$ | $b =$ | $c =$ | $d =$ | $\omega' =$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,025 | −0,003 | 0,784 | −0,080 | 0,084 |
| 0,028 | −0,002 | 0,753 | −0,049 | 0,092 |
| 0,065 | +0,013 | 0,412 | +0,292 | 0,107 |
| 0,069 | +0,015 | 0,366 | +0,338 | 0,104 |

In derselben Weise wie bei diesem durchgeführten Beispiel wurde das Decrement bestimmt, wenn der Abstand zwischen Erreger und Empfänger nicht 1,5 m, sondern einmal 1 m und ein anderes Mal 2 m gross war. Für jede dieser Aufstellungen wurden aus dem Beobachtungsmaterial mindestens drei der am besten untereinander übereinstimmenden Resonanzcurven gewählt, und aus ihnen wurde der Mittelwert genommen. Für die mittlere Curve wurde die Bjerknes'sche Hyperbelasymptote berechnet, und es ergab sich bei 1 m Abstand zwischen Erreger und Empfänger die Isochronitätslänge 1,012,

bei 2 m Abstand 1,008; aber wieder waren diese Werte nur im spitzen Teile der Resonanzcurve constant (vgl. oben p. 887 und 894).

*Die Bjerknes'sche Construction ist also nur im spitzen Teile der Resonanzcurve gültig.*

Das mittlere logarithmische Decrement wurde in der angegebenen Weise mit der grössten erreichbaren Genauigkeit bestimmt; im ersten Falle (Entfernung 1 m) ergab sich die Zahl 0,161, im zweiten (Entfernung 2 m) 0,077. Die Genauigkeit dieser Werte ist (wie auch bei dem in 1,5 m erhaltenen Werte 0,097) 10—12 Proc.

Auch die erste Oberschwingung ergab für die Bjerknes'sche Construction brauchbare Resonanzcurven. Es wurde wieder das Mittel aus drei bis fünf Curven zur Construction benutzt, und nur der spitze Teil der mittleren Curve ergab eine constante Isochronitätslänge.

Beobachtungen wurden angestellt in 20, 25 und 30 cm Entfernung zwischen Erreger und Empfänger. Als Isochronitätslängen ergaben sich die Werte 1,012 bez. 1,012 bez. 1,008. Als zugehörige mittlere Decremente wurden gefunden: $\omega = 0,222$ bez. 0,107 bez. 0,091. Die Fehlergrenze beträgt hier etwa 15 Proc. in den beiden ersten, 12 Proc. im letzten Falle.

*Die Abnahme des mittleren Dekrementes mit wachsender Entfernung zwischen Erreger und Empfänger ist also sehr bedeutend* (vgl. oben p. 892).

In Centimetern ausgedrückt war die beobachtete Resonanzlänge für die Grundschwingung stets 239 cm, für die erste Oberschwingung 61 cm. Die Isochronitätslänge berechnet man bei der Grundschwingung für 1, 1,5 und 2 m Entfernung zwischen Erreger und Empfänger zu 240,9, 240,8 und 240,6 cm, bei der ersten Oberschwingung für 20, 25 und 30 cm Abstand zu 61,7, 61,7 und 61,5 cm.

Es ist klar, dass die Isochronitätslängen constant sind in Wirklichkeit, und von der Entfernung zwischen Erreger und Empfänger nicht abhängen können; die kleinen Abweichungen von höchstens 3 mm, welche die Rechnung ergiebt, rühren offenbar daher, dass die Resonanzlängen nicht auf Millimeter genau gemessen werden konnten.

Gegenüber den früher mit der Funkemethode beobachteten Resonanzlängen tritt deutlich der Einfluss der Capacität des Elektrometers hervor. *Bei den Funkenmethoden hatten sich in genauer Uebereinstimmung mit den Dimensionen des Erregers die Resonanzlängen für Grund- und Oberschwingung zu 249 und 83 cm ergeben, während sie bei eingeschaltetem Elektrometer 239 und 61 cm betragen.*

Leider gelang es nicht, in noch grösseren Entfernungen Beobachtungen auszuführen, weil dann die Ausschläge zu klein wurden. Auch konnten die Intensitätsverhältnisse zwischen Grund- und Oberschwingung darum nicht verglichen werden, weil in der grössten Entfernung, in der die Oberschwingung nachgewiesen werden konnte, etwa bei 45 cm Abstand, die Anwendung eines auf die Grundschwingung abgestimmten Resonators zur Folge hatte, dass die Elektrometernadel bis zur Berührung an den gegenüberliegenden Draht angezogen wurde, und ein lebhaftes Funkenspiel auftrat. *Die Intensität der Oberschwingungen ist also sehr viel kleiner als die der Grundschwingung.*

Die Dämpfung des Empfängers muss wesentlich kleiner sein als die des Erregers, weil er keine Funkenstrecke besitzt, und infolge seiner fast geschlossenen Form nur wenig Energie ausstrahlt.

Darum kann man das Dämpfungsdecrement $\gamma$ des Erregers, ohne einen grossen Fehler zu begehen, dem Doppelten des arithmetischen Mittels $\omega$ der Decremente von Erreger und Empfänger gleich setzen; man kann also schreiben $\gamma = 2\,\omega$.

Hiernach ergeben sich aus den bei einem Abstande $d$ aufgenommenen Beobachtungen für die Dämpfungsdecremente $\gamma_g$ bez. $\gamma_0$ der Grund- bez. Oberschwingung die folgenden Werte (vgl. oben p. 895):

| $d =$ | $\gamma_g =$ | $d =$ | $\gamma_0 =$ |
|---|---|---|---|
| 1 m | 0,321 | 20 cm | 0,444 |
| $1\frac{1}{2}$ m | 0,194 | 25 cm | 0,214 |
| 2 m | 0,154 | 30 cm | 0,182 |

Die Schwingungen des Erregers sind also um so stärker gedämpft, je näher ihm der Resonator ist.

Vergleicht man diese Decremente mit den sich nach Abraham aus der Maxwell'schen Theorie ergebenden, so gelangt man nur teilweise zu annähernder Uebereinstimmung. Nach Abraham ist das Decrement der Grundschwingung $2,37/\lg \text{nat}\, \alpha$, das der ersten ungeradzahligen Oberschwingung $1,17/\lg \text{nat}\, \alpha$, wobei $\alpha$ das Verhältnis zwischen Länge und Querschnittsradius des geradlinigen Erregers ist, also im vorliegenden Falle gleich $250/{}^1/_4 = 1000$. Danach ergiebt sich für das Decrement der Grundschwingung die Zahl 0,343, für das der Oberschwingung 0,168.

Merkwürdigerweise ist also für die Grundschwingung das nur unter Rücksicht der Strahlung *berechnete* Decrement des Erregers grösser als das bei grosser Entfernung zwischen Erreger und Empfänger *beobachtete* Decrement.

Für die Oberschwingung stimmt der theoretische Wert der Dämpfung gut überein mit dem bei der grössten Entfernung zwischen Erreger und Empfänger beobachteten Werte. Allerdings konnte hier der Abstand des Empfängers vom Erreger nicht so gross gewählt werden wie bei der Grundschwingung.

Die starke Abweichung zwischen den experimentellen und den theoretischen Ergebnissen bei der Grundschwingung muss man vielleicht durch die störenden Reflexionen der Zimmerwände erklären, welche den Strahlungsverlust des Erregers verringern würden. Da die beobachtete Dämpfung kleiner als die nur unter Rücksicht der Strahlung berechnete ist, so kann man wohl schliessen, dass die *Funkenstrecke des Erregers wesentlich weniger Einfluss auf seine Dämpfung hat als seine Strahlung.*

### 6. Geradliniger Empfänger.

Einige Beobachtungen mit einem dem Erreger parallelen geradlinigen Empfänger ergaben mit Hülfe des einarmigen Elektrometers, dass die Resonanz am stärksten war, wenn der Empfänger doppelt so lang war wie der Erreger. Dies war zu vermuten, weil die Länge des ganzen Erregers sowie die Länge jeder Hälfte des Empfängers, wenn man von der geringen Capacität des Elektrometers absieht, gleich einer halben Wellenlänge ist.

Das Elektrometer befand sich in der Aequatorebene des Erregers. Die Einstellung war hier ausserordentlich schwierig, weil die störenden elektrostatischen Wirkungen sehr schwer zu vermeiden, und die Ausschläge nur klein waren, sodass sehr bedeutende Unregelmässigkeiten zu stande kamen, wenn die Nadel im geringsten erschüttert wurde.

Es wurde wieder der erste Ausschlag nach Einsetzen des Erregerfunkens notirt; derselbe betrug 1 bis 2 Scalenteile. Da der zehnte Teil eines Millimeters bei der angewandten Fernrohrvergrösserung noch gut zu beobachten war, so erhielt ich trotz des geringen Ausschlages brauchbare Resonanzcurven.

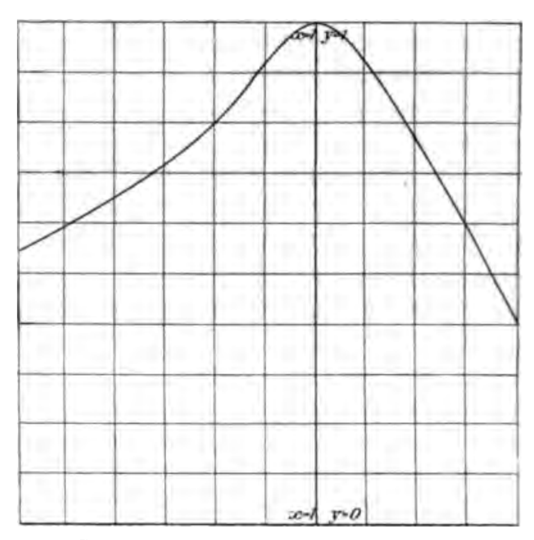



Fig. 8. Resonanz mit einem geradlinigen Empfänger.

Bei längerer Erregung wurden die Ausschläge ausserordentlich viel grösser[1]), oft 30 bis 40 Scalenteile, aber ganz unregelmässig, sodass es ausgeschlossen war, aus ihnen eine Resonanzwirkung herzuleiten.

Die aus den ersten Umkehrpunkten aufgestellte Resonanzcurve ist in Fig. 8 dargestellt mit denselben Abscissen und Ordinaten wie in Fig. 6, p. 891, die Resonanzcurven des kreisförmigen Empfängers.

1) Durch statische Elektrisirung der Empfängerhälften.

Die jetzt gefundene Resonanzcurve ist wesentlich flacher als die mit dem kreisförmigen Empfänger erhaltene. *Die Dämpfung des geradlinigen Empfängers ist also wesentlich grösser als die des kreisförmigen, nahezu geschlossenen Empfängers,* wie das auch zu erwarten war wegen der grossen Strahlungsverluste der offenen Leiterform. Die Berechnung der Resonanzcurve ergiebt nach der Methode von Bjerknes für das mittlere Decrement $\omega$ den Wert 0,67. Die Curve konnte also noch gebraucht werden, da Bjerknes angiebt, dass seine Methode ohne merkliche Fehler anwendbar ist, solange das mittlere Decrement kleiner ist als 1.

In derselben Entfernung war mit dem kreisförmigen Empfänger für den Erreger das Decrement 0,32 gefunden worden (vgl. oben p. 896); danach ergiebt sich als Decrement des geradlinigen Empfängers $2 . 0,67 - 0,32 = 1,02$, wogegen die Theorie von Abraham für einen 250 cm langen und $^1/_4$ cm dicken Draht das Decrement

$$\frac{2,37}{\operatorname{lognat} \frac{250}{1/8}} = 0,378$$

ergiebt. Bei der Beobachtung ist vielleicht ein neuer Fehler dadurch entstanden, dass der Empfängerdraht Stück für Stück mit einer Zange verkürzt wurde, und dass dabei die Enden der Drähte nie gut abgerundet waren. Vgl. dazu die Bemerkung über Büschelentladungen (oben p. 878).

## V. Wirkungsweise des Erregers.

### 1. Zuleitungsfunken.

Mit der bei allen diesen Resonanzversuchen benutzten Anordnung (vgl. Fig. 1) wurden noch einige Beobachtungen über die Stärke der Resonanz bei verschiedener Erregung des primären Funkens angestellt.

Es sei sogleich bemerkt, dass die Resonanzlänge sich mit der Art der Erregung nicht änderte, sondern dass der in 2 m Entfernung aufgestellte kreisförmige Empfänger bei den verschiedenen vorgenommenen Aenderungen der Erregungsweise beste Resonanz immer bei 239 cm Drahtlänge zeigte.

Bisher war der eine Pol der secundären Teslaspule direct an den Erregerdraht in nächster Nähe der Funkenstrecke angelegt worden, während der andere — zur Vermeidung von sprühenden Entladungen mit einer Glasröhre umgebene — Zuleitungsdraht durch eine Funkenstrecke von dem anderen Erregerdrahte getrennt war.

Es wurde nun die Stärke der Wirkung bei verschiedener Grösse dieses Zuleitungsfunkens gemessen, und es zeigte sich, dass sie mit der Länge desselben anwuchs bis zu einem maximalen Elektrometerausschlag[1]) von 7,4 mm; aber schon bei dieser und noch mehr bei weiterer Vergrösserung der Funkenstrecke wurde das Funkenspiel unregelmässig und die Wirkung dementsprechend schlechter.

Dasselbe zeigte sich, wenn der andere, nicht in Glas gehüllte Poldraht eine Funkenstrecke mit dem Erreger bildete, und zwar betrug hier der maximale Ausschlag nur 6,7 mm, weil das Funkenspiel schon eher durch Sprühentladungen gestört wurde.

Ohne Zuleitungsfunken war die Wirkung 4,1 mm; wurde an beiden Polen eine Zuleitungsfunkenstrecke gebildet, so mussten diese Funken sehr klein gewählt werden, damit überhaupt ein regelmässiges Funkenspiel zu stande kam; der grösste Ausschlag war dann 5,0 mm.

### 2. Righi'sche Erregungsweise.

Die Righi'sche Erregungsweise, bei welcher der Teslastrom durch zwei Funkenstrecken an den äusseren Enden der Erregerdrähte zugeleitet wird, erwies sich als sehr wenig geeignet für Resonanzversuche mit diesen langen Erregerdrähten; denn es waren in der geringen Entfernung von 120 cm keine deutlichen Ausschläge wahrnehmbar, obgleich zur Erregung so hohe Spannungen gewählt wurden, dass die Funkenstrecke der primären Teslaspule 12 mm betrug, und die Zuleitungsfunken je 18 mm lang waren.

1) Es wurde das einarmige Elektrometer benutzt. Bei den zur Berechnung der Dämpfung verwerteten Beobachtungen (vgl. oben p. 892) war der Elektrometerausschlag für Resonanz gleich 5,2 mm.

## VI. Cohärer.

### 1. Versuchsanordnung.

Am Empfänger wurde an Stelle des Elektrometers ein Cohärer angebracht. Dieser wurde in $3^1/_2$ m Entfernung vom Erreger in seiner Aequatorebene auf einen Paraffinklotz aufgeschmolzen und bestand aus einer mit kleinen Eisenschrauben gefüllten, 5 cm langen und 1 cm dicken Glasröhre, die sich für die gewählte Versuchsanordnung als ganz besonders brauchbar erwies.

Durch Bügel, die in geeignete, mit Quecksilber gefüllte Vertiefungen des Paraffinklotzes gelegt waren, wurde ein Umschalter geschaffen, mit dem der Cohärer entweder zwischen die dem Erreger parallel aufgestellten Empfängerdrähte geschaltet werden konnte[1]) oder in den Stromkreis eines Accumulators hinter ein Milliampèremeter. Die Ausschläge dieses Instrumentes ergaben dann ein Maass für die Widerstandsabnahme des Cohärers.

Vor der elektrischen Bestrahlung hatte der Cohärer einen Widerstand von etwa 3000 Ohm; nach der Bestrahlung wurde der Umschalter vorsichtig umgelegt, sodass keine nachweisbare Vergrösserung des Widerstandes durch Erschütterung stattfand. Durch Klopfen mit einem Glasstabe konnte man dem Cohärer sehr leicht seinen alten Widerstand wiedergeben.

Die Funkenstrecke des primären Teslastromes zeigte einen Einfluss auf den Cohärer, der jedoch durch Stanniol leicht so weit abgeschirmt werden konnte, dass er für die Untersuchungen nicht mehr wesentlich war.

Der Beobachtungsplatz befand sich hinter dem Empfänger; dort war auch der Unterbrecher der primären Inductionsspule aufgestellt. Die Leitung von ihm zum Inductorium war an der Decke des Zimmers entlang geführt, sodass der Raum zwischen Erreger und Empfänger von störenden Leitern weithin völlig frei war.

Als Unterbrecher diente bei diesen Untersuchungen ein einfacher Pendelunterbrecher, der, aus constanter Höhe herabfallend, eine mit Wasser bedeckte Quecksilberoberfläche zwei-

1) Während der Bestrahlung bildeten die Empfängerdrähte und der Cohärer ein isolirtes System ohne sonstige angehängte Drahtteile.

mal durchschlug. Es zeigte sich bei sonst gleicher Versuchsanordnung dann immer ziemlich genau dieselbe Wirkung, während bei nur einer Unterbrechung sehr verschiedene Widerstände des Cohärers erhalten wurden, und bei weiteren Unterbrechungen der Widerstand bald grösser, bald kleiner wurde. Der Pendelunterbrecher gab allein ebenso gute Wirkung, als man erhielt, wenn ausserdem noch der Quecksilberturbinenunterbrecher eingeschaltet war.

### 2. Resonanz langer Wellen.

Mit der beschriebenen Anordnung wurden zunächst die Wellen aufgefangen, welche von dem geradlinigen, 250 cm langen und 0,5 cm dicken, stabförmigen Erreger ausgehen, und zwar mit einem geradlinigen, dem Erreger parallelen, 0,25 cm dicken Empfängerdrahte, dessen Länge durch Abschneiden der Enden immer mehr verkleinert wurde. Die folgende Tabelle stellt eine Beobachtungsreihe dar. In der ersten Columne steht die Länge jedes Empfängerdrahtes in Centimetern[1]), in der zweiten der Ausschlag des Strommessers in Milliampères, und zwar das Mittel aus 10 Beobachtungen, von denen die grösste in der dritten, die kleinste in der vierten Columne verzeichnet ist:[2])

| | | | |
|---|---|---|---|
| 275 | 242 | 290 | 210 |
| 250 | 209 | 250 | 140 |
| 225 | 273 | 290 | 210 |
| 200 | 309 | 490 | 220 |
| 175 | 370 | 430 | 350 |
| 150 | 399 | 440 | 360 |
| 125 | 626 | 680 | 580 |
| 100 | 512 | 570 | 420 |
| 90 | 225 | 290 | 180 |
| 80 | 213 | 260 | 170 |
| 70 | 192 | 210 | 140 |

1) Die Länge des ganzen Empfängers war also doppelt so gross vermehrt, um 15 cm Länge der die Verbindung mit dem Cohärer herstellenden Drahtbügel.

2) Die angelegte elektromotorische Kraft betrug 2 Volt; der Widerstand des Cohärers war also, da sonst kein wesentlicher Widerstand im Strommesskreise lag, im Resonanzfalle:

$$w = \frac{2}{0,626} = 3,2 \ldots \text{Ohm}.$$

*Es zeigt sich also, dass Erreger und Empfänger etwa gleich ıge Drähte besitzen müssen, damit Resonanz eintritt. Der härer wirkt demnach als Leiter oder als Isolator von sehr esser Capacität.*

Mit dem kreisförmigen Empfänger liess sich Resonanz niger deutlich nachweisen, obgleich seine Länge zwischen ınd 1 m verändert wurde. Bei diesen Empfängern war aber ch die Cohärerwirkung ungefähr viermal so stark, wenn erhaupt kein Bügel auflag, sodass sie aus diesem Grunde · Resonanzversuche ganz ungeeignet erschienen.

### 3. Kürzere Wellen.

Zur Untersuchung der Resonanzerscheinung bei kürzeren ellen wurden als Erregerdrähte zwei 38,5 cm lange und 6 mm ke Messingdrähte benutzt, die in der üblichen Weise erregt rden; doch sprangen hier die Funken nicht zwischen Kugeln er, sondern direct zwischen den gut abgerundeten Drahtden.

Es ergab sich auch hier eine gut ausgebildete Resonanz t einem geradlinigen, $2^1/_2$ mm starken Empfänger, dessen ähte zu dem vorhin beschriebenen Cohärer führten, wenn rselbe genau ebenso lang war wie die Erreger, wenigstens nn man zu der beobachteten Länge noch die Länge der ahtbügel des Umschalters addirt.

### Resultate:

1. Ausser der Grundschwingung sendet ein stabförmiger reger harmonische Oberschwingungen aus, deren Perioden geradzahlige Bruchteile von der Periode der Grundschwingung ıd. Acht solcher Oberschwingungen wurden nachgewiesen. re Intensität ist sehr gering gegenüber der Intensität der undschwingung.

2. Erreger von nicht stabförmiger Gestalt senden ebenls neben der Grundschwingung Oberschwingungen aus; die rioden derselben sind aber nicht harmonisch.

3. Die Knoten- und die Bauchflächen der magnetischen aft in der Umgebung des stabförmigen Erregers sind näherungsise entsprechend der theoretischen Berechnung von Abraham

gefunden worden, d. h. sie sind annähernd Rotationshyperboloide, deren Brennpunkte die äusseren Enden der Erregerdrähte sind, deren Scheitelpunkte den Erreger in gleich grosse Teile zerlegen.

4. Die Dämpfung der vom Erreger ausgehenden Schwingungen ist um so grösser, je kleiner der Abstand zwischen Erreger und Empfänger ist.

5. Für die Grundschwingung ergiebt sich in 2 m Entfernung das logarithmische Decrement 0,154, für die erste Oberschwingung bei 30 cm Abstand zwischen Erreger und Empfänger der Wert 0,182. Die Genauigkeit dieser Werte beträgt 10—15 Proc.

6. Die Ursache der Dämpfung ist mehr in der Energiestrahlung zu erblicken als in der Entwickelung Joule'scher Wärme im Erregerfunken.

7. Ein geradliniger Empfänger zeigt eine weniger scharfe Resonanz als ein kreisförmiger Empfänger.

8. Mit dem Cohärer lässt sich Resonanz gut nachweisen doch eignet sich hierzu nicht ein kreisförmiger Empfänger; Ein abgestimmter geradliniger Resonator ist ebenso lang wie der Erreger.

Der Cohärer wirkt entweder als Leiter oder als Isolator von grosser Capacität.

---

Die vorliegende Arbeit habe ich im Physikalischen Institut der Universität Leipzig begonnen und in Giessen fortgesetzt. Hrn. Prof. Dr. P. Drude bin ich für die Anregung und Hülfe bei diesen Untersuchungen zu Danke verpflichtet. Auch Hrn. Prof. Dr. O. Wiener bin ich sehr dankbar für seine an dieser Arbeit genommene anregende Teilnahme.

Giessen, Physik. Inst. d. Univ., Mai 1901.

(Eingegangen 23. Mai 1901.)

## 11. *Studien über das Luftthermometer*[1]; *von A. W. Kapp.*

Um eine Arbeit über Schmelzpunkterscheinungen von Metalllegirungen auszuführen, war ich genötigt zwei Thermometer, welche für Temperaturen zwischen 100 und 400° bestimmt waren, an das Luftthermometer anzuschliessen; das mir zur Verfügung stehende Luftthermometer war ein solches Jolly'scher Construction, welches von diesem hauptsächlich zur Bestimmung der Ausdehnungscoefficienten der Gase benutzt worden war. Schon bei den ersten Versuchen erkannte ich, dass bei einer exacten Bestimmung hoher Temperaturen besonders für einen einzelnen Beobachter die Handhabung des Instrumentes, infolge der grossen Zahl gleichzeitig oder schnell hintereinander zu bestimmender Correctionsdaten, recht schwierig wurde.[2]) Da ich auf mich allein angewiesen war, musste ich den Versuch machen, durch einige Abänderungen des Apparates die Beobachtungen zu vereinfachen. Doch lag es hierbei nicht in meiner Absicht einer vollendeten Construction des Luftthermometers zuzustreben, wie dies in den Arbeiten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt[3]) über diesen Gegenstand geschieht, sondern ich liess mich stets von dem Gedanken leiten, einen gänzlichen Umbau des vorhandenen Jolly'schen Luftthermometers möglichst zu vermeiden und nur solche Aenderungen zu treffen, die einerseits leicht herzustellen und anzubringen sind, und von denen ich mir andererseits einen wesentlichen Vorteil versprechen konnte.

### Abänderungen des Luftthermometers.

Zunächst schien es mir durchaus notwendig, die starre Glascapillare, welche das Luftgefäss des Jolly'schen Thermo-

1) Auszug aus dem ersten Teile der Dissertation: Ueber vollständige Gefrierpunktscurven linearer Metalllegirungen, mit einer Einleitung: Studien über das Luftthermometer. Königsberg 1901.

2) Näheres hierüber vgl. meine Dissertation, p. 9—11.

3) H. F. Wiebe u. A. Böttcher, Zeitschr. f. Instrumentenk. 10. p. 16. 1890; L. Holborn u. A. Day, Wied. Ann. 68. p. 817. 1899.

meters mit dem Manometer verbindet, durch ein längeres biegsames Metallrohr zu ersetzen, wie es wohl zuerst von F. Neumann verwendet worden ist. Nur so war es möglich, bequem mit dem Glasgefäss zu hantiren und auch die Heizung in grösserer Entfernung vom Manometer vorzunehmen.

Zur Herstellung einer geeigneten Metallcapillare wurde ein 0,5 m langes Messingrohr zu einer 2 m langen Capillare von 6,8 mm äusserem und 0,25 mm innerem Durchmesser ausgezogen. Hierbei geschah das Ausglühen des Rohres, um eine möglichst gleichmässige Beschaffenheit zu erzielen, mit Hülfe eines elektrischen Stromes. Die Festigkeit und Biegsamkeit der so erhaltenen Capillare entsprach der eines gleich dicken Messingdrahtes, sodass ein öfteres Biegen durchaus nicht vermieden zu werden brauchte.

Das Luftgefäss aus Jenenser Normalthermometerglas XVI$^{III}$ war, dem ursprünglichen Jolly'schen ähnlich, von cylindrischer Gestalt, nur trug es jetzt als Hals eine gerade, 18 cm lange Glascapillare, an deren Ende die Bohrung in einer Länge von 3 cm auf ca. 1,5 mm aufgeblasen war. Diese Stelle diente zur Aufnahme der Metallcapillare, welche hier mit Siegellack sorgfältig eingekittet wurde. Am anderen Ende trug das Gefäss noch einen kleineren Capillarrohransatz, der dazu diente, die Auswägung des Gefässes, das Austrocknen und Füllen mit trockner Luft bequemer zu gestalten. Bei dem Einlacken des Metallröhrchens diente er dazu, um durch das ganze Gefäss einen feinen Draht zu führen, welcher zunächst in die Oeffnung der Metallcapillare gesteckt wurde, um so das Eindringen des flüssigen Lackes und den daraus folgenden gänzlichen Abschluss zu verhüten.

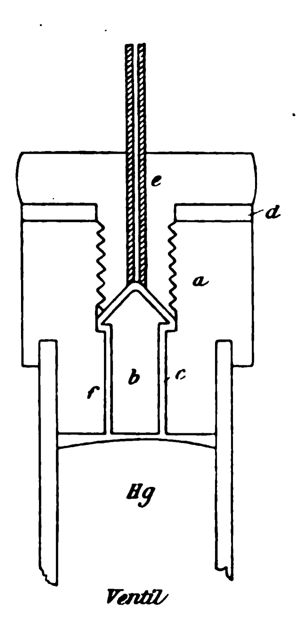
Um das zweite Ende der Metallcapillare mit dem Manometer zu verbinden, gedachte ich eine Einrichtung von Chappuis[1]) zu übernehmen, welcher den betreffenden Manometerschenkel durch eine aufgekittete Metallkappe schliesst, deren untere im Rohre befindliche Fläche als Einstellmarke eine kleine Spitze trägt. Bei dieser Einrichtung bleibt das Manometerrohr bis zur Decke genau cylindrisch, sodass man die Einstellung des Quecksilbers beliebig nahe der Decke wählen

---

1) P. Chappuis, Trav. et Mem. du Bureau internat. 6. p. 28. 1888.

kann und so den schädlichen Raum auf das geringste Maass zu beschränken vermag. Dadurch wird jedoch die Gefahr vergrössert, dass das Quecksilber bei einer Temperaturveränderung plötzlich in die Capillare übertritt oder sogar bis zum Luftgefäss gelangt, wodurch man gezwungen wäre, die betreffenden Teile wieder auseinander zu nehmen und zu reinigen. So erschien es wünschenswert, eine Einrichtung zu besitzen, welche selbstthätig dem Quecksilber den Weg versperrt.

*Das Sicherheitsventil.* Die bekannten Ventile konnten hier keine Anwendung finden, da sie alle den Durchgang in einer bestimmten Richtung schliessen, in der anderen freilassen. Hier sollte jedoch für dieselbe Bewegungsrichtung der Durchgang für den einen Stoff, die Luft, offen sein, für den anderen, das Quecksilber, sich selbstthätig schliessen. Daraus geht hervor, dass die Verschiedenheit der Eigenschaften der beiden Stoffe bei der Bethätigung des Ventils eine Rolle spielen musste. Im Folgenden will ich eine Einrichtung beschreiben, bei welcher die grosse Verschiedenheit in dem capillaren Verhalten der beiden Stoffe ausgenutzt worden ist. Der aus Eisen gedrehte Metallaufsatz *a* des einen Manometerschenkels besitzt an seinem unteren Ende eine cylindrische Bohrung, welche etwa in der Mitte des Aufsatzes in eine etwas weitere, mit Schraubengewinde versehene Bohrung einmündet. In



Ventil

diese Bohrung ist ein Ventil *b* eingesetzt, dessen kegelförmiger Kopf auf dem Boden der weiteren Bohrung aufliegt und dessen langer, cylindrischer Ansatz die engere Bohrung fast genau ausfüllt und nur einen capillaren ringförmigen Raum *c* freilässt. Die obere Bohrung wird mittels Dichtung *d* durch eine Schraube verschlossen, in deren hohlkegelförmig ausgedrehtes unteres Ende das Ventil *b* eingeschliffen wurde. Durch die Axe der Schraube *e* geht ein Canal, in welchen

die Metallcapillare mit Siegellack eingekittet wurde. Die untere ebene Fläche des ganzen Metallaufsatzes trug das als Einstellungsmarke dienende, äusserst kleine, stumpfe Stahlspitzchen *f*.

Zur Wirkungsweise des Ventils sei folgendes bemerkt. Für gewöhnlich ruht der kegelförmige Ventilkopf mit seinem an zwei gegenüber liegenden Stellen abgefeilten Ansatz auf dem Boden der weiteren Bohrung auf und gestattet der Luft freien Ein- und Austritt aus dem Luftgefäss. Sobald jedoch aus irgend einem Grunde das Quecksilber in den engen Hohlraum *c* eintritt, entsteht sofort eine starke capillare Druckkraft, welche das Ventil *b* hebt und die Verbindung mit der Metallcapillare luftdicht abschliesst. Steht das Quecksilber unter beträchtlichem Druck, so kann nur die in dem Hohlraum jetzt abgesperrte Luft weiter comprimirt werden, welche ihrerseits beim Nachlassen des Druckes das in dem engen Raum befindliche Quecksilber wieder heraustreibt.

Sobald das Ventil nicht wirklich luftdicht schliesst, wirkt es, wie eine Reihe von Versuchen ergab, nur ein einziges Mal. Es bleibt nämlich in diesem Fall etwas Quecksilber in der Ventilkammer zurück, wird von der durchgehenden Luft zwischen Ventilkopf und Hohlkegel gepresst und hindert das fernere Schliessen. Nachdem so die Bedingungen einer sicheren Wirkung durch Versuche festgestellt waren, gelang es, das Ventil in der Weise herzurichten, dass es seitdem in keinem Falle den Dienst versagt hat.

Die Verbindung der beiden Manometerschenkel ist bei dem Jolly'schen Luftthermometer durch einen Gummischlauch hergestellt, sodass die Druckregulirung durch Höher- oder Tieferstellen der Schenkel erfolgt. Die Feineinstellung konnte nur durch Quetschen des Gummischlauches vermittelst einer Schraubenklemme bewerkstelligt werden. Eine Vermeidung des Gummischlauches und eine dadurch gegebene neue Einstellungsart, etwa in der Weise, wie sie von Wiebe und Böttcher[1]), dann später von Holborn und Day[2]) angewendet

1) F. H. Wiebe u. A. Böttcher, Zeitschr. f. Instrumentenk. **10.** p. 16. 1890.

2) L. Holborn u. A. Day, Wied. Ann. **68.** p. 817. 1899.

worden ist, erschien mir nach meinen Erfahrungen sehr wünschenswert, hätte jedoch zu einem völligen Umbau des Luftthermometers geführt. So habe ich geglaubt, mich auf die obigen Abänderungen beschränken zu müssen.

### Auswertung der Constanten.

Bevor die Metallcapillare in Luftgefäss und Metallaufsatz eingekittet wurde, mussten einige Constanten des Instrumentes, nämlich das Volumen des Glasgefässes $V$ und des schädlichen Raumes $v$ ermittelt werden. Hierzu wurde das Glasgefäss zunächst leer zusammen mit einem Stückchen Wachs gewogen, dann vermittelst des vorläufig noch offenen, kurzen Capillarrohransatzes bis etwa zur Mitte des langen capillaren Halses voll Wasser gesaugt. Darauf wurde mit dem Wachspfropfen die kurze Capillare verschlossen und das so gefüllte Gefäss wieder gewogen. Die Differenz der Gewichte giebt das Volumen des Gefässes, welches sich zu 146,8 ccm bestimmte.

Das Volumen der Metallcapillare wurde durch Ausmessung der lichten Weite bestimmt. Es erschien mir dies das einfachste und beste zu sein, weil die Art der Herstellung ein ziemlich gleichmässiges Caliber garantirte und weil der ganze Raum so klein war, dass er nur einen Bruchteil des übrigen schädlichen Raumes ausmachte und bei einer Auswägung mit Wasser einen weniger fehlerfreien Wert ergeben hätte. Die Messung der lichten Weite ergab 0,25 mm und die Berechnung des Volumens 0,09 ccm.

Die Bestimmung des bei einer Temperaturmessung von Quecksilber nicht erfüllten Raumes des kurzen Manometerschenkels geschah wieder durch Auswägung. Hierzu wurde der in der Schraube $c$ befindliche Canal, welcher später ganz von der Metallcapillare ausgefüllt wurde, mit einem passend zugefeilten Holzstöpselchen verschlossen. Die Grösse des ganzen schädlichen Raumes ergab sich auf diese Weise zu 0,361 ccm.

Es wird auffallen, dass diese Constantenbestimmung nicht mit dem Grade von Genauigkeit durchgeführt worden ist, wie es in neuerer Zeit in ähnlichen Arbeiten üblich gewesen ist. Die Notwendigkeit einer mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verknüpften äusserst genauen Bestimmung der Constanten ist hier durch die erhebliche Verringerung des schäd-

lichen Raumes vermieden. Zum Beispiel war es nicht notwendig, die Auswägungen, welche das Verhältnis $v/V$ ermitteln lassen, bei einer bestimmten Temperatur vorzunehmen. Vielmehr war es hinreichend, die Zimmertemperatur als genügend constant anzusehen. Denn nehme ich an, dass dieselbe einer Schwankung von $2^0$ innerhalb des für die Auswägungen nötigen Zeitraumes unterworfen ist, so würde das für das Volumen $v = 0{,}361$ ccm eine Volumenvergrösserung von 0,00011 ccm ergeben, eine Grösse, welche gegen den Fehler, den ich bei der Einstellung auf die Stahlspitze mache, entschieden zu vernachlässigen ist.

Da dieselbe Temperaturschwankung für das Volumen $V$ dieselbe procentische Aenderung ergiebt, wie für $v$, so genügt es auch bei Bestimmung von $V$, die Zimmertemperatur als constant anzusehen. Bestimme ich $v$ und $V$ schnell hintereinander, so erhalte ich also das Verhältnis $v/V$ einfach durch Division der bei den Auswägungen gefundenen Gewichte ohne jede Reduction auf eine einheitliche Temperatur.

### Einfluss der Beobachtungsfehler auf das Resultat.

Um den Einfluss der Beobachtungsfehler auf die Temperaturmessung zu prüfen, will ich die Temperaturformel möglichst theoretisch genau aufstellen und dann untersuchen, welche Vernachlässigungen ich mir gestatten darf, um zu einer vereinfachten Formel zu gelangen. Die Bemerkung, dass bei allen Temperaturmessungen das Gewicht der in dem Gefässe enthaltenen Luft gleich bleibt, führt bekanntlich am einfachsten zur mathematischen Gleichung, aus der sich der Ausdruck für die Temperatur entwickeln lässt. Bezeichne ich mit $H_0$ den zur Temperatur $0^0$ gehörigen Druck (also Barometerstand plus Manometerdruck, beides auf $0^0$ reducirt), mit $H$ die entsprechende Grösse für die Temperatur $T$, mit $\alpha$ den Druckzunahmecoefficienten der Luft, mit $v$ und $V$ Volumen des schädlichen Raumes und des Luftgefässes bei $0^0$, mit $3\beta$ den cubischen Ausdehnungscoefficienten der Glassorte, mit $t$ und $t'$ Temperatur des schädlichen Raumes bei der Bestimmung von $0^0$ bez. $t^0$, so erhalte ich:

$$\frac{d_0\, H_0}{760}\left(V + \frac{v(1 + 3\beta t)}{1 + \alpha t}\right) = \frac{d_0\, H}{760}\left(\frac{V(1 + 3\beta T)}{1 + \alpha T} + \frac{v(1 + 3\beta t')}{1 + \alpha t'}\right),$$

wo $d_0$ die Dichte der Luft bei 0° und 760 mm Druck bezeichnet. Wie bereits in dem Abschnitt über die Bestimmung der Constanten mitgeteilt worden ist, war es gelungen, den schädlichen Raum auf 0,361 ccm zu beschränken, was gleich eine Vereinfachung der Formel gestattet. Die Ausdehnung des schädlichen Raumes von 0° auf Zimmertemperatur $t$ ergiebt sich nämlich zu $v\,3\,\beta\,t$. Setze ich hier $t = 20°$, so erhalte ich 0,00018 ccm. Nun ist bei sorgfältigster Bestimmung von $v$ bereits die dritte Decimale mit einem Fehler behaftet und vollends der Fehler, den man bei der Einstellung des Quecksilbers auf die Stahlspitze macht, noch höher zu veranschlagen, sodass jene für eine Temperaturänderung von 20° errechnete Grösse vollständig zu vernachlässigen ist. Dadurch nimmt die Temperaturformel, wenn ich noch mit $760\,(1 + \alpha\,T)/d_0\,V$ multiplicire, folgende Gestalt an:

$$(1)\qquad \begin{cases} H_0\,(1 + \alpha\,T)\left(1 + \dfrac{v}{V}\,\dfrac{1}{(1 + \alpha\,T)}\right) \\ \qquad = H\left(1 + 3\,\beta\,T + \dfrac{v}{V}\,\dfrac{(1 + \alpha\,T)}{(1 + \alpha\,t')}\right). \end{cases}$$

Es empfiehlt sich bei der Benutzung dieser Formel die Correctionsgrössen erst zahlenmässig zu berechnen, in die Formel einzusetzen und dann erst nach $T$ zu entwickeln. (Doch soll später gezeigt werden, dass bis zu Temperaturen von ca. 300° selbst für eine Genauigkeit von wenigen Zehntelgrad eine bedeutend einfachere Formel benutzt werden kann, indem man nur das Hauptglied aus der Formel berechnet, und das Correctionsglied aus einer Tabelle bez. Curve entnimmt.)[1]

Um den Einfluss der Elementarfehler auf die Temperaturbestimmung zu ermitteln, ist es gestattet, die Formel (1) noch weiter zu vereinfachen, indem man den speciellen Fall annimmt, dass sowohl bei der Ermittelung von $H_0$ als auch von $H$ die Temperatur des schädlichen Raumes dieselbe gewesen ist. Dann ist $t = t'$ und die Temperaturformel wird:

$$H_0\,(1 + \alpha\,T)\left(1 + \frac{v}{V}\,\frac{1}{(1 + \alpha\,t)}\right) = H\left(1 + 3\,\beta\,T + \frac{v}{V}\,\frac{(1 + \alpha\,T)}{(1 + \alpha\,t)}\right),$$

oder

1) Vgl. p. 913.

$$\cdot\, T\left(\alpha H_0 - 3\beta H - \frac{v}{V}\frac{\alpha}{1+\alpha t}(H - H_0)\right)$$

$$= (H - H_0)\left(1 + \frac{v}{V}\frac{1}{(1+\alpha t)}\right),$$

$$T(\alpha H_0 - 3\beta H)\left(1 + \frac{v}{V}\frac{\alpha}{1+\alpha t}\frac{(H - H_0)}{\alpha H_0 - 3\beta H}\right)$$

$$= (H - H_0)\left(1 + \frac{v}{V}\frac{1}{(1+\alpha t)}\right).$$

Vernachlässigt man hier in dem kleinen Correctionsgliede $3\beta H$ gegen $\alpha H_0$, so kommt:

$$T = \frac{(H - H_0)}{\alpha H_0 - 3\beta H}\frac{\left(1 + \frac{v}{V}\frac{1}{1+\alpha t}\right)}{\left(1 + \frac{v}{V}\frac{H - H_0}{(1+\alpha t)H_0}\right)},$$

oder

$$T = \frac{H - H_0}{\alpha H_0 - 3\beta H}\left(1 + \frac{v}{V}\frac{H}{H_0}\frac{1}{1+\alpha t}\right).$$

Die Correctionsgrösse $K$ für den schädlichen Raum ergiebt sich hieraus zu:

$$K = \frac{H - H_0}{\alpha H_0 - 3\beta H}\cdot\frac{v}{V}\frac{H}{H_0}\frac{1}{(1+\alpha t)}.$$

Für die Fehlerberechnung kann ich aber für

$$\frac{H - H_0}{\alpha H_0 - 3\beta H}$$

die Temperatur $T$ setzen, für die ich den Fehler bestimmen will. Ferner ist mit genügender Annäherung $H = H_0(1 + \alpha T)$, sodass mein Ausdruck für die Correction die Form annimmt:

$$K = T\frac{v}{V}\frac{(1+\alpha T)}{(1+\alpha t)},$$

woraus zu ersehen ist, dass die Correctionsgrösse nicht einen constanten procentischen Wert von der zu bestimmenden Temperatur ausmacht, sondern mit steigender Temperatur auch im Procentsatz wächst. Die Formel zeigt ferner, dass $K$ wesentlich von dem Verhältnis $v/V$ abhängt, und zwar um so kleiner ist, je kleiner dieses Verhältnis gemacht wird.

Die Anwendung des oben beschriebenen Sicherheitsventils und der engen Capillare hatte es möglich gemacht, das Verhältnis $v/V$ auf ein Minimum von 0,361 / 146,8 herabzudrücken.

Unter Benutzung dieses Wertes habe ich mit Hülfe von Formel (1) für verschiedene Beobachtungstemperaturen $T$ die Grösse von $K$ in Graden berechnet, wobei ich die mittlere Temperatur des schädlichen Raumes zu $18^0$ annahm. Die gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in deren zweiter Columne die Correction in Procenten der Beobachtungstemperatur ausgedrückt ist. Um zu zeigen, wie sehr durch die Verminderung des schädlichen Raumes die Grösse der Correction $K$ reducirt worden ist, habe ich den für mein Luftthermometer gültigen Werten in der letzten Columne diejenigen gegenübergestellt, welche ich unter Voraussetzung eines 7 fach grösseren Raumes erhalten hätte, d. h. eines solchen Raumes, wie er etwa in den letzten ähnlichen Arbeiten verwendet worden ist.[1])

| $T$ | $K = p\,^0/_0$ von $T$ <br> $p$ | $K_v$ | $K_{7v}$ |
|---|---|---|---|
| 100 | 0,315 | 0,315 | 2,20 |
| 200 | 0,400 | 0,800 | 5,60 |
| 300 | 0,484 | 1,453 | 10,17 |
| 400 | 0,569 | 2,277 | 15,93 |
| 600 | 0,731 | 4,431 | 31,02 |
| 800 | 0,908 | 7,263 | 50,84 |
| 1000 | 1,076 | 10,76 | 75,32 |

Die Bestimmung der den Correctionsgrössen zu Grunde liegenden Beobachtungsdaten ist, wie meistens so auch hier mit grossen Schwierigkeiten verknüpft und lässt sich nicht annähernd mit der Genauigkeit durchführen, wie die Bestimmung der Hauptgrössen. Hieraus geht hervor, dass der in der Correctionsgrösse $K$ enthaltene Fehler einen beträchtlichen Teil der ganzen Grösse $K$ ausmacht und daher, wenn die Correctionsgrösse jene hohen, in der letzten Columne der Tabelle angegebenen Werte erreicht, den grössten Teil des Gesamtfehlers einer Temperaturmessung darstellen kann. Diese Ueberlegungen haben mich auch dazu veranlasst, mit den Vorteilen auch den einen Nachteil einer durch ein äusserst feines Rohr hergestellten Verbindung des Luftgefässes mit

1) H. F. Wiebe u. A. Böttcher, Zeitschr. f. Instrumentenk. **10.** p. 16. 1890; L. Holborn u. A. Day, Wied. Ann. **68.** p. 817. 1899.

dem Manometer mit in Kauf zu nehmen. Es war nämlich vorauszusehen, dass der Druckausgleich infolge der geringen lichten Weite der Metallcapillare eine längere Zeit beanspruchen würde, als bei einem weiteren Verbindungsrohr. Doch fällt dieser Uebelstand nicht allzusehr bei solchen Beobachtungen ins Gewicht, auf die man an und für sich schon viel Zeit verwenden muss, um z. B. die Constanz der Beobachtungstemperatur feststellen und garantiren zu können.

Eine genaue Angabe der für den Druckausgleich notwendigen Zeit lässt sich natürlich nicht machen, da dieselbe ganz von der Menge Luft, welche in jedem einzelnen Falle durch die Capillare zu pressen ist, und auch von dem bei der Einstellung verwendeten Ueberdruck abhängig ist. Um jedoch einer ganz falschen Abschätzung des erwähnten Uebelstandes vorzubeugen, sei bemerkt, dass 4—5 Minuten ausreichten, um ein dem ganzen Inhalte des kurzen Manometerschenkel gleiches Luftvolumen bei einem Ueberdruck von ca. 20 cm Quecksilber durch die Capillare zu bringen. Weitere 5 Minuten genügten, um die Feineinstellung zu bewerkstelligen, vorausgesetzt natürlich, dass die Constanz der Temperatur bereits erreicht war.

Kleinen plötzlichen Druckschwankungen folgt ein Instrument mit feiner Capillare auch weniger rasch wie andere. Doch möchte ich auch diesen Umstand nicht für einen schwerwiegenden Nachteil halten, da einerseits die einer plötzlichen Aenderung der Temperatur des Bades entsprechende Druckschwankung nicht so plötzlich auftritt, und weil andererseits das Luftthermometer ohnehin nur als ein Vergleichsinstrument angesehen werden darf, welches Temperaturen exact zu bestimmen gestattet, deren Constanz durch ein Quecksilberthermometer bereits nachgewiesen ist.

Da man nicht annehmen kann, dass der ganze schädliche Raum eine bestimmte, am Uebergang zum eigentlichen Luftgefäss scharf abgegrenzte Temperatur besitzt, so hat man für sehr genaue Messungen versucht, zu einer Integraltemperatur zu kommen, indem man in gewissen Abständen eine Reihe von Hülfsthermometern an dem Verbindungsrohr von Luftgefäss und Manometer aufhängt und an allen diesen Punkten die Temperatur abliest. Dieses sehr umständliche Verfahren war

bei meinem Luftthermometer, wenigstens bei Temperaturen bis 300°, nicht nötig. Es lässt sich dies durch die Bestimmung des Einflusses, welchen eine um 3° ungenaue Temperaturermittelung des schädlichen Raumes auf das Resultat hervorruft, nachweisen. Hierzu differentiire ich $K$ nach $t$ und erhalte:

$$d K = - T(1 + \alpha T) \frac{v}{V} \frac{\alpha\, d t}{(1 + \alpha T)^2}.$$

Nehme ich die Zimmertemperatur, also $t$, zu 20° an und die Schwankung der Zimmertemperatur, wie schon erwähnt, zu $\pm 3°$, so erhalte ich als Einfluss $dK$ für:

$$T = 100° \quad d K = \mp 0{,}003°,$$

$$T = 200° \quad d K = \mp 0{,}008°,$$

$$T = 300° \quad d K = \mp 0{,}115°.$$

Der Einfluss des bei der Bestimmung von $v/V$ gemachten Fehlers auf die Temperaturbestimmung ergiebt sich durch Differentiation von $K$ nach $v/V$

$$d K = T \frac{(1 + \alpha T)}{1 + \alpha t} d \frac{v}{V}.$$

In Rücksicht auf die durch das jedesmalige Einstellen des Quecksilbers auf die Marke bedingte Veränderlichkeit von $v$ glaubte ich

$$d \frac{v}{V} = 0{,}00003$$

setzen zu müssen, wobei dieser Schätzung eine kleine Ueberschlagsrechnung zu Grunde gelegt ist, welche auf eine Abschätzung der Einzelfehler von $v$, $V$ und der Einstellung zurückgeht.

Für $T = 300$ und $t = 20°$ wird $d K = 0{,}04°$.

Um den Einfluss der Ungenauigkeit von $3\beta$ zu finden, benutze ich das Hauptglied der Temperaturformel

$$T = \frac{H - H_0}{\alpha H_0 - 3 \beta H}$$

und differentiire nach $3\beta$

$$d T = \frac{(H - H_0) H\, d\, 3 \beta}{\alpha H_0 - 3 \beta H} \quad \text{oder} \quad d T = \frac{T(1 + \alpha T)\, d\, 3 \beta}{\alpha - 3 \beta (1 + \alpha t)}.$$

Für $3\beta$ setze ich 0,0000003, die Verschiedenheit der von Weidmann[1]) und Wiebe und Böttcher[2]) gefundenen Werte für den mittleren cubischen Ausdehnungscoefficienten des Jenenser Glases XVI$^{III}$. Für $t = 300^0$ wird $dK = 0,052$.

Der Einfluss der übrigen Elementarfehler auf die Temperaturermittelung wurde mit Hülfe der einfachen, aus dem Gay-Lussac'schen Gesetz entspringenden Formel

$$T = \frac{H - H_0}{\alpha H_0}$$

bestimmt. Für den Fehler von $H_0$ ergiebt sich

$$dT = -\frac{H}{\alpha H_0^2} dH_0, \quad dT = \frac{(1 + \alpha T)}{\alpha H_0} dH_0.$$

Der Fehler ist abhängig vom Anfangsdruck und zwar diesem umgekehrt proportional. $H_0$ betrug bei meinen Beobachtungen etwa 800 mm (genau 806,01). Unter Benutzung dieses Wertes ergiebt sich für $T = 300^0$ und $dH_0 = 0,1$ mm, $dT = 0,07^0$.

Für einen Fehler in der Bestimmung von $H$ erhalte ich als Einfluss auf das Resultat

$$dT = \frac{dH}{\alpha H_0}.$$

Die Formel zeigt die Unabhängigkeit dieses Einflusses von der zu bestimmenden Temperatur, dagegen ebenso wie unter 4. die umgekehrte Proportionalität mit dem Anfangsdruck. Setze ich $dH = 0,1$, so wird $dT = 0,034$.

Die Unsicherheit des Druckzunahmecoefficienten ergab sich aus einer Reihe von Beobachtungen zu $d\alpha = 0,000001$.[3]) Den Einfluss dieses Fehlers erhalte ich aus der Formel

$$dT = -\frac{T}{\alpha} d\alpha$$

für $T = 300^0$ zu $0,08^0$.

Der Maximalfehler einer Temperaturbestimmung ist gleich der Summe der errechneten Partialfehler, nämlich gleich $0,29^0$. Der mittlere Fehler einer einzelnen Messung beträgt $0,13^0$.

---

1) G. Weidmann, Wied. Ann. **29.** p. 214. 1886.

2) H. F. Wiebe u. A. Böttcher, Zeitschr. f. Instrumentenk. **10.** p. 234. 1890.

3) Vgl. p. 918, 17. Zeile.

Fasse ich diese Darlegungen zusammen, so ergiebt sich für die Construction eines Luftthermometers, welches bei Temperaturmessungen bis 300° eine Genauigkeit von einigen Zehntel Grad gestatten soll, folgendes:

1. Die Grösse des schädlichen Raumes muss möglichst verringert werden $v\,(< 1$ ccm).

2. Die Verbindung von Luftgefäss und Manometer muss durch eine biegsame Metallcapillare hergestellt werden, welche die Heizung in grösserer Entfernung vom Manometer vorzunehmen gestattet.

3. Das Luftgefäss muss aus einem Material hergestellt werden, dessen cubischer Ausdehnungscoefficient bis auf 0,0000003 bestimmt ist oder sich bestimmen lässt.

4. Maassstab, Ablesevorrichtung und Barometer muss eine bis auf 0,1 mm genaue Druckbestimmung zulassen.

Zur Behandlung eines Luftthermometers, welches diesen Bedingungen genügt, sei folgendes gesagt:

1. Bei Messungen bis 300° genügt es, als Temperatur des schädlichen Raumes die Zimmertemperatur anzusehen, wenn man dafür Sorge trägt, dass die Schwankungen derselben 3° nicht übersteigen.

2. Sind die Schwankungen der Zimmertemperatur für eine ganze Reihe von Temperaturmessungen nicht grösser als 3°, so kann man selbst für die geforderte Genauigkeit von einigen Zehntel Grad die Temperatur aus der äusserst einfachen Formel

$$T = \frac{H - H_0}{\alpha H_0 - 3\beta H}$$

berechnen und die Correctionen für den schädlichen Raum $K$ aus einer der auf p. 913 gegebenen ähnlichen Tabelle oder einer Curve entnehmen. Selbstverständlich darf dann während der Beobachtungsreihe die Gasfüllung des Instrumentes nicht geändert werden, da die Formel für $K$ den Anfangsdruck $H_0$ enthält.

3. Es ist nicht nötig, zur Auswägung von $v$ und $V$ die Füllung des Luftgefässes und des schädlichen Raumes in einem genau einregulirten Thermostaten vorzunehmen, da Temperaturschwankungen bis zu einem Grad zu vernachlässigen sind.

4. Die Messungen der übrigen Grössen sind mit einer solchen Genauigkeit durchzuführen, dass die betreffenden Elementarfehler folgende Grössen nicht überschreiten:

$$d\,3\,\beta = 0{,}0000003, \quad dH = \pm\,0{,}1\ \text{mm},$$
$$dH_0 = \pm\,0{,}1\ \text{mm}, \quad d\alpha = \pm\,0{,}000001.$$

---

Zur endgültigen Controle für den richtigen Zustand und die Brauchbarkeit des Instrumentes diente die Bestimmung des Druckzunahmecoefficienten. Es ergaben sich für $\alpha$ folgende Werte:

$$\alpha = 0{,}0036726,$$
$$\alpha = 0{,}0036690,$$
$$\alpha = 0{,}0036709,$$
$$a = 0{,}0036726,$$

welche nicht nur unter sich, sondern auch mit den genauesten sonstigen Beobachtungen von Jolly[1]), Magnus[2]) und Holborn und Day[3]) gut übereinstimmen. Der Mittelwert für $\alpha$ beträgt $0{,}0036713 \pm 0{,}0_6 86$. Die mit dem Instrument vorgenommenen Temperaturmessungen erstreckten sich auf das Intervall zwischen 100 und 400°. Es zeigte sich, dass die oben angeführten Abänderungen des Luftthermometers den Erwartungen entsprachen und die Messungen einfacher und bequemer gestalteten. In betreff der Einzelheiten und der zu den Temperaturmessungen erforderlichen Hülfsapparate muss ich auf meine Dissertation verweisen.

Zum Schlusse sei es mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Pape für das rege Interesse, welches er meiner Arbeit stets entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Königsberg, Experimentell-Physikalisches Institut.

1) Ph. Jolly, Pogg. Ann., Jubelband, p. 82. 1874.
2) G. Magnus, Pogg. Ann. 55. p. 1. 1842.
3) L. Holborn u. A. Day, Wied. Ann. 68. p. 817. 1899.

(Eingegangen 8. Mai 1901.)

## 12. *Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Wärmeleitung von Gläsern; von J. Krüger.*

(Auszug aus der gleichnamigen Inaugural-Dissertation, Jena 1901.)

---

Die Untersuchung wurde veranlasst durch zwei Arbeiten von Paalhorn[1]) und Focke[2]), deren Gegenstand die Wärmeleitungsfähigkeit verschieden zusammengesetzter Gläser bildete. Die von beiden Autoren für dieselbe Glassorte gefundenen absoluten Werte der Wärmeleitungsfähigkeit unterschieden sich zum Teil um mehr als 30 Proc., auch liess sich dadurch keine genügende Uebereinstimmung herstellen, dass man die Werte beider Autoren auf dasselbe Glas als Einheit reducirte.

Paalhorn bediente sich der Methode von Christiansen[3]), bei welcher zwei thermische Widerstände, $W_a$ und $W_b$, in Gestalt kreisrunder planparalleler Scheiben von gleichem Durchmesser miteinander verglichen werden. Aus dem Werte von $W_a / W_b$ und den Dicken der beiden Platten ergiebt sich durch eine einfache Rechnung das Verhältnis ihrer Leitfähigkeiten. Nun haben bei diesem Verfahren die beiden Platten während des Versuches nicht gleiche Temperatur. Daher kann man, wenn beide Platten aus demselben Glase bestehen, aus der Verschiedenheit ihrer Wärmeleitungsfähigkeiten auf einen Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung schliessen. So schien aus einem derartigen Versuche Paalhorn's hervorzugehen, dass die Wärmeleitung seines mit Nr. 2 bezeichneten Glases (Focke Nr. 25) pro 1° Temperatursteigerung um etwa 0,5 Proc. zunimmt. Ein ähnlicher Schluss liess sich aus anderen Versuchen ziehen, bei welchen ein Bleiglas (Nr. 1; Focke Nr. 20), das mit einer constanten Luftschicht verglichen wurde, successive verschiedenen Temperaturen ausgesetzt war. Doch möchte ich hier gleich hervorheben, dass in diesem Falle die Temperaturänderung verursacht wurde, indem eine dicke Bleiglasplatte durch eine dünnere von *nominell* derselben chemischen Zusammensetzung ersetzt wurde.

1) O. Paalhorn, Inaug.-Dissert., Jena 1894; vgl. auch H. Hovestadt, Jenaer Glas, p. 207 ff. 1900.

2) Th. M. Focke, Wied. Ann. 67. p. 132. 1899; H. Hovestadt, l. c.

3) C. Christiansen, Wied. Ann. 14. p. 23 ff. 1881.

Auf die eben erwähnten Versuche, welche Paalhorn ohne eine Erklärung mitgeteilt hatte, verwies Winkelmann[1] in diesem Sinne und zeigte zugleich, dass die relativen Werte von Focke und Paalhorn wesentlich besser übereinstimmen, wenn sie unter Annahme eines Temperaturcoefficienten $\alpha = +0{,}005$ auf gleiche Temperatur reducirt werden. Es lag somit die Vermutung nahe, dass die Wärmeleitungsfähigkeit der Gläser *erheblich* von der Temperatur abhängt.

Zur genaueren Untersuchung dieses Punktes benutzte ich die Wärmeleitungssäule von Christiansen zunächst in der oben angedeuteten Weise, d. h. es wurden zwei Platten $a$ und $b$ desselben Glases miteinander verglichen, wobei die Platte $a$ eine ungefähr 18° höhere Temperatur hatte, als die Platte $b$. Die beiden Glasplatten liegen zwischen drei Kupferplatten, I, II, III, von demselben Durchmesser, mit welchen sie durch Glycerinschichten in möglichst innigen Contact gebracht sind. Das Plattensystem — die sogenannte Leitungssäule — wird in axialer Richtung von einem Wärmestrom durchflossen. Bei der Berechnung wurde der Widerstand der Glycerinschichten und Kupferplatten gegen die Widerstände der Glasplatten vernachlässigt, indem ich mich einerseits auf Paalhorn's Angaben über diesen Punkt stützte, andererseits auf Grund der oben erwähnten Paalhorn'schen Versuche zunächst einen Temperaturcoefficienten von beträchtlicher Grössenordnung voraussetzte. Die Methode wurde vervollkommnet durch die genauere Bestimmung eines Correctionsgliedes, welches der äusseren Wärmeabgabe des Plattensystems Rechnung trägt. Auch wurden für die Emissionsconstanten von Glas und Kupfer neuere Werte nach Angaben von Kurlbaum und Wiedeburg benutzt. Ferner wurde besondere Sorgfalt auf die Erreichung des stationären Zustandes verwandt, indem nur solche Versuche Berücksichtigung fanden, bei denen sich die Temperaturen der Kupferplatten innerhalb 10 Minuten um höchstens 0,01° geändert hatten. Die Richtigkeit der für die äussere Wärmeabgabe aufgestellten Formel wurde sodann auch experimentell nachgewiesen, indem das Plattensystem mit einem Wattemantel von ca. 0,7 cm Dicke

---

1) A. Winkelmann, Wied. Ann. **67.** p. 794. 1899.

umhüllt wurde. Es zeigte sich, dass jetzt künstlich erzeugte beträchtliche Aenderungen in der Umgebungstemperatur auf die Temperaturverteilung im Innern der Leitungssäule keinen merklichen Einfluss ausübten, während bei unverpackter Säule die Temperaturverteilung bereits auf kleinere Aenderungen der Umgebungstemperatur empfindlich reagirte. Hieraus folgte zunächst, dass man bei verpacktem Plattensystem den äusseren Wärmeverlust der Leitungssäule vernachlässigen konnte; da nun ferner die Versuche, welche ceteris paribus bei verpackter und unverpackter Säule angestellt wurden, zu gleichen Resultaten führten, wenn man bei ersteren den Wärmeverlust gleich Null setzte, bei letzteren die erwähnte Correction anwendete, so ergab sich hiermit die Richtigkeit der benutzten Correctionsformel.

Trotzdem lieferten die successive mit demselben Glase angestellten Versuche stark verschiedene Werte für den Temperaturcoefficienten, namentlich wenn vor Wiederholung des Versuches die Glycerinschichten erneuert wurden. Es kam sogar vor, dass dasselbe Glas scheinbar einmal eine beträchtliche Zunahme, später eine beträchtliche Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zeigte. Manchmal allerdings erhielt man — wie dies auch bei den diesbezüglichen Versuchen Paalhorn's der Fall ist — nach Erneuerung der Glycerinschichten fast genau denselben Wert. Gerade diese bisweilen vorkommende Uebereinstimmung konnte leicht zu einer irrtümlichen Vorstellung über den Einfluss der Berührungswiderstände führen. Um über die Grössenordnung der Berührungswiderstände einen sicheren Aufschluss zu erhalten, wurden dieselben nunmehr direct gemessen. Sie zeigten sich nun zwar bei weitem nicht so gross, dass man aus ihrem Einfluss die enormen Differenzen zwischen Focke's und Paalhorn's Werten zu erklären vermochte, jedoch konnte die durch die „schädlichen Widerstände" verursachte scheinbare Abhängigkeit von der Temperatur die wirkliche weit übertreffen, sodass die bisherigen Versuche möglicherweise nicht einmal den Sinn des Temperaturcoefficienten richtig wiedergaben. Es war somit notwendig, die Methode derart abzuändern, dass die schädlichen Widerstände keine Rolle spielen konnten.

Der neuen Methode lag folgender Gedankengang zu Grunde. Bei den bisherigen Versuchen erhält man statt des gesuchten

Verhältnisses der beiden Glaswiderstände, $w_a$ und $w_b$, das Verhältnis $w_a + \varepsilon_a / w_b + \varepsilon_b$, wenn $\varepsilon_a$ und $\varepsilon_b$ die an die Glasplatten grenzenden Berührungsschichten und Kupferschichten bezeichnen. Lässt man nun bei einem zweiten Versuch den Wärmestrom in umgekehrter Richtung durch die Leitungssäule fliessen, so hat $w_a + \varepsilon_a$ eine weit niedrigere Temperatur als vorher, $w_b + \varepsilon_b$ dagegen eine höhere. Infolge dessen wird, falls die Leitfähigkeit des Glases mit wachsender Temperatur steigt, $w_a$ zunehmen, $w_b$ abnehmen, daher $w_a + \varepsilon_a / w_b + \varepsilon_b$ sich vergrössern; umgekehrt natürlich, falls die Leitfähigkeit des Glases mit wachsender Temperatur fällt. Allerdings werden nicht nur die Widerstände der Glasplatten, sondern auch die schädlichen Widerstände sich infolge der umgekehrten Temperaturverteilung ändern. Hat jedoch der Temperaturcoefficient des Glases dieselbe Grössenordnung, wie derjenige des Kupfers und der des Contactwiderstandes, so wird die durch das Glas bewirkte Aenderung von $w_a + \varepsilon_a / w_b + \varepsilon_b$ die durch $\varepsilon_a$ und $\varepsilon_b$ bewirkte Aenderung deutlich überwiegen, da die schädlichen Widerstände immerhin nur einen kleinen Bruchteil der gesamten Widerstände bilden. Bei der genaueren Ausführung wurde auch die Aenderung der schädlichen Widerstände in Rechnung gezogen.

Die definitiven Versuche, welche sich auf drei Glassorten von sehr verschiedener Zusammensetzung erstreckten, zeigten in übereinstimmender Weise, dass die Wärmeleitungsfähigkeit mit steigender Temperatur in sehr geringem Maasse abnimmt. Die Gläser zeigen also dasselbe Verhalten, wie die meisten der in dieser Beziehung untersuchten Körper. Es ergaben sich folgende Resultate:

Glas *O* 137.

$K_2O$ 16,0 Proc., $Na_2O$ 2,0 Proc., $CaO$ 11,0 Proc., $SiO_2$ 70,6 Proc., $As_2O_5$ 0,3 Proc., $Mn_3O_4$ 0,1 Proc.

Temperaturcoefficient der Wärmeleitung: $\alpha = -(31 \pm 15) \,.\, 10^{-5}$.

Glas *S* 226.

$SiO_2$ 20,9 Proc., $PbO$ 79,0 Proc., $As_2O_5$ 0,1 Proc.

Temperaturcoefficient der Wärmeleitung: $\alpha = -(34 \pm 11) \,.\, 10^{-5}$.

Glas *O* 709.

$Na_2O$ 17,0 Proc., $ZnO$ 12,0 Proc., $SiO_2$ 70,54 Proc., $As_2O_5$ 0,4 Proc., $Mn_3O_4$ 0,06 Proc.

Temperaturcoefficient der Wärmeleitung: $\alpha = -(45 \pm 13) \,.\, 10^{-5}$.

Endlich glaube ich für die Differenzen zwischen Focke's und Paalhorn's Werten eine befriedigende Erklärung gefunden zu haben. Bei einer letzten sorgfältigen Durchsicht der Paalhorn'schen Arbeit bemerkte ich nämlich, dass die Platten von nominell gleicher Zusammensetzung nicht nur dann verschiedene Leitfähigkeit zeigten, wenn ihre Temperaturen erheblich differirten, sondern auch wenn sie bei *gleicher Temperatur* der Reihe nach mit einem constanten thermischen Widerstande verglichen wurden. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten der Platten erwies sich als von der Temperatur unabhängig. (Die minimale Aenderung mit der Temperatur, welche aus meinen Versuchen sich ergiebt, kommt natürlich für die grossen Differenzen in der Leitfähigkeit, um welche es sich hier handelt, nicht in Betracht.) Speciell bei den Bleiglasplatten stimmen die von Paalhorn unter verschiedenen Bedingungen gefundenen Verhältnisse ihrer Leitfähigkeiten so gut untereinander überein, dass ein Zufall ausgeschlossen erscheint. Es scheint mir hieraus fast mit Notwendigkeit hervorzugehen, dass die als gleich bezeichneten Platten in Wirklichkeit von wesentlich verschiedener Zusammensetzung waren.

Für diese Erklärung sprechen noch zwei Gründe, nämlich erstens der Umstand, dass Glasschmelzen von nominell gleicher Zusammensetzung oft in einzelnen Bestandteilen um mehr als 2 Proc. schwanken[1]) (insbesondere greifen gerade die Bleigläser leicht die Wandungen des Schmelzofens an und werden auf diese Weise verunreinigt); zweitens die Thatsache, dass auch bei anderen festen Substanzen, z. B. Kupfer, schon geringe Verunreinigungen eine grosse Aenderung der Leitfähigkeit bewirken.

Unter Annahme obiger Erklärung muss man auf eine strenge Vergleichung der Werte von Focke und Paalhorn und a fortiori der Angaben älterer Autoren, welche nur zwischen Crown- und Flintglas unterscheiden, natürlich verzichten.

Fassen wir zum Schluss die oben verzeichneten Resultate der an drei Glassorten angestellten Versuche zusammen, so ergiebt sich, dass die Wärmeleitungsfähigkeit pro 1° Temperatursteigerung um 0,031 bis 0,045 Proc. abnimmt.

Jena, Physikalisches Institut, Mai 1901.

1) A. Winkelmann, Wied. Ann. **67.** p. 801. 1899.

(Eingegangen 28. Mai 1901.)

## 13. *Ueber die durch Kathodenstrahlen bewirkte Ablenkung der Magnetnadel; von Josef von Geitler.*

(Aus den Sitzungsber. der kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, **110.** Abt. IIa. 25. April 1901.)

---

In seiner Abhandlung „Ueber die Glimmentladung“ hat H. Hertz[1]) die Frage nach der magnetischen Wirksamkeit der Kathodenstrahlen einer experimentellen Prüfung unterworfen. Er kam dabei zu dem Resultate, *dass eine Einwirkung der Kathodenstrahlen auf die Magnetnadel nicht stattfinde. Die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen jedoch, dass eine solche Einwirkung von nicht unbeträchtlicher Intensität dennoch besteht,* und lassen zugleich erkennen, weshalb dieselbe bei der Hertz'schen Versuchsanordnung nicht zur Geltung gelangen konnte.

Zunächst sei es gestattet, die auf den vorliegenden Gegenstand bezüglichen Stellen der Hertz'schen Abhandlung, zum Teile im Wortlaute, anzuführen: „. . . Bilden nämlich die Kathodenstrahlen auch nicht den Weg des Stromes, so ist es doch unzweifelhaft, dass dieselben vom Magnet beeinflusst werden. Es ist deshalb von vornherein nicht unwahrscheinlich, dass in jedem Falle auch umgekehrt die Kathodenstrahlen eine Ablenkung des Magnetes veranlassen; diese Wirkung könnte ja von einer elektrodynamischen verschieden sein. . . . Die zunächst zu beschreibenden Versuche sollen zeigen, dass eine solche Wirkung nicht besteht.“ Das von Hertz verwendete Rohr war 300 mm lang, 28 mm weit und besass als Kathode eine kreisförmige Messingscheibe, durch deren durchbohrte Mitte ein in einer Thermometerröhre befindlicher Draht als Anode ein wenig in das Entladungsrohr hineinragte. Die Stromzuleitungen waren möglichst inductionsfrei geführt. Die Stromlinien im Gasraume mussten bei der gewählten Anordnung jedenfalls symmetrisch zur Rohraxe liegen, ihre magnetische

---

1) H. Hertz, Wied. Ann. **19.** p. 798 ff. 1883; Ges. Werke **1.** p. 257 ff. 1895.

Wirkung nach aussen musste also verschwinden. Die Kathodenstrahlen waren voll entwickelt und erfüllten die ganze Länge des Rohres. Hertz erwartete daher, dass eine etwa vorhandene Einwirkung der Strahlen auf einen ausserhalb befindlichen Magnet bei dieser Anordnung zur Erscheinung kommen musste. In möglichster Nähe des Rohres war ein stark astasirter, elektrostatisch geschützter Magnet aufgehängt; das Rohr selbst wurde nacheinander so gegen den Magnet orientirt, dass eine tangentiale, radiale oder der Rohraxe parallele Kraft bemerkbar werden musste. „Aber niemals zeigte sich eine Ablenkung, die im Fernrohre auch nur $^1/_{10}$ Scalenteil betragen hätte. Wurde aber derselbe Strom — seine Stärke war etwa $^1/_{100}$—$^1/_{200}$ Dan./S.E. — unter Benutzung einer zweiten Anode veranlasst, das Rohr der Länge nach zu durchsetzen, so ergaben sich Ablenkungen von 30 bis 40 Scalenteilen ... Hiernach stand fest, dass, wenn überhaupt eine specifische Einwirkung der Kathodenstrahlen auf den Magnet stattfand, diese doch nicht den 300. Teil derjenigen Wirkung erreichen konnte, welche den Kathodenstrahlen als Stromträgern zukam."

Dieses überraschende Resultat, dass eine einseitige Wirkung des Magneten auf die Kathodenstrahlen ohne eine entsprechende Gegenwirkung dieser auf jenen bestehe, drängte den Gedanken auf, nach einer Fehlerquelle zu suchen, welche etwa geeignet gewesen sein konnte, eine Beeinflussung der Magnetnadel durch die Kathodenstrahlen in den Versuchen von Hertz zu verschleiern. Bedenkt man, dass die Kathodenstrahlen an den von ihnen getroffenen Stellen der Innenfläche der Röhre Ladungen erzeugen, so erscheint die Vermutung nicht unwahrscheinlich, dass diese Ladungen — sei es an dem Glase selbst, sei es in der leitend gewordenen Gasmasse — zurückströmen. Dieser röhrenförmige Rückstrom wäre dann wohl geeignet, die etwa vorhandenen magnetischen Wirkungen der in seiner Axe verlaufenden und seiner Richtung entgegengesetzten Kathodenstrahlen nach aussen vollständig zu compensiren. Rückstrom und Kathodenstrahlen wären in diesem Falle gewissermaassen „inductionsfrei gewickelt". Entspricht diese Hypothese den Thatsachen — und meine Versuche scheinen mir dies zu beweisen —, so ist es erforderlich, die Magnetnadel in das Innere der Röhre zu bringen, um eine

Ablenkung derselben durch die Kathodenstrahlen zu finden. Denn im Inneren ist die Nadel dem magnetischen Einflusse des röhrenförmigen Rückstromes entzogen, während die erwartete Wirkung der Kathodenstrahlen rein zur Geltung zu kommen vermag.

Einige der auf Grund voranstehender Ueberlegung angestellten, bisher nur qualitativen Versuche, welche das Vor-

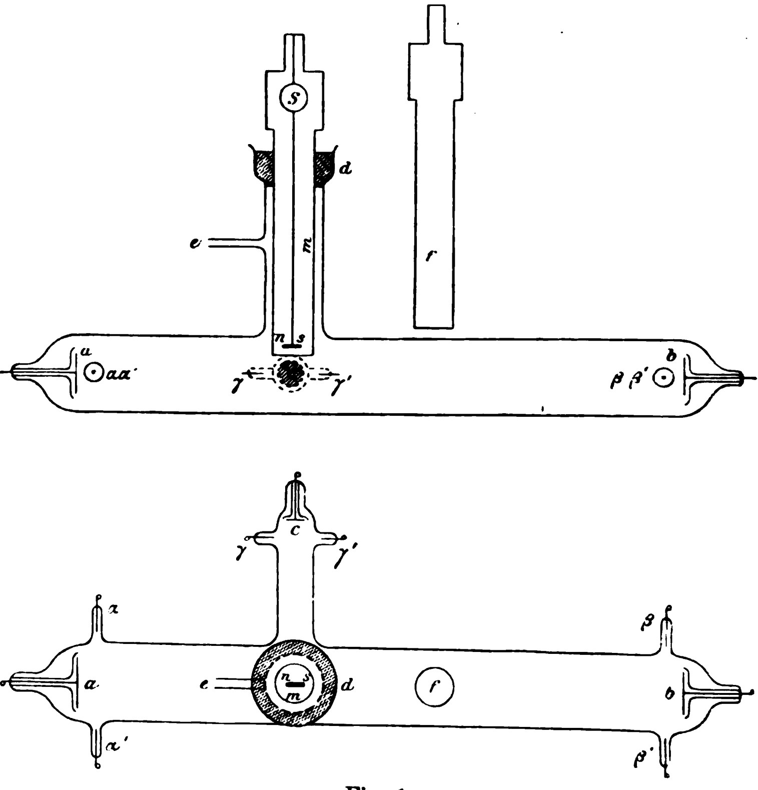


Fig. 1.

handensein einer Ablenkung der Magnetnadel durch die Kathodenstrahlen ergeben, seien nun kurz beschrieben.

In das Fig. 1 skizzirte, 60 cm lange, 4 cm weite Glasrohr waren bei *a* und *b* plane, auf ihrer Rückseite mit Glaskappen bedeckte Aluminiumscheiben, in den seitlichen Röhrchen bei $\alpha$, $\alpha'$, $\beta$, $\beta'$ Aluminiumstifte als Elektroden eingeschmolzen. Die Röhre besass ferner zwei, auf *a b* und aufeinander senkrechte

Ansätze; in dem einen derselben waren bei *c* eine Aluminiumplatte, bei $\gamma\gamma'$ Aluminiumstifte eingeschmolzen, in den zweiten Ansatz wurde ein mit Messingboden versehenes Messingrohr *m* bei *d* luftdicht eingekittet. Die Bodenfläche des Rohres befand sich etwa 1 cm oberhalb der Rohraxe *ab*. Das Rohr *m* war oben mit einem Messingkästchen versehen, dessen eine Wand behufs Spiegelablesung durch ein Glasfenster gebildet wurde. In dem Messinggehäuse hing an einem Quarzfaden ein mit dem 11 mm langen Magnetstäbchen *ns* starr verbundener Spiegel *S*. Bei *e* war das Rohr dauernd mit einer automatischen Pumpe Sprengel'schen Systems verbunden. Der Magnet *ns* konnte mit Hülfe eines äusseren Magnetstabes beliebig gerichtet und astasirt werden. Die Schwingungsdauer betrug 2 bis 3 Secunden. Auch konnte der Magnet in einem zweiten, dem obigen ganz analog gebauten, ganz ausserhalb des Entladungsrohres befindlichen Messinggehäuse *f* aufgehängt werden. Das Messinggehäuse gewährte einen vollständigen elektrostatischen Schutz. Die Entladungen wurden mit Hülfe eines genügend weit vom Apparate aufgestellten Inductoriums erzeugt, welches mit einem Wehneltunterbrecher betrieben wurde. Die Scala samt Fernrohr befand sich etwa 130 cm vom Spiegel entfernt.

Der Magnet *ns* war bei den folgenden Versuchen der Rohraxe *ab* parallel.

Die Röhre hielt, wahrscheinlich infolge einer Unvollkommenheit des Rohres *m* nicht vollständig dicht, und es musste daher während der Versuche öfter nachgepumpt werden. Die angeführten Zahlen beziehen sich daher nicht auf einen bestimmten Druck und sind also nicht ohne weiters miteinander vergleichbar.

*Positive* Ausschläge (d. h. solche von kleineren zu grösseren Zahlen der Scala) entsprechen einem unter der Nadel parallel der Rohraxe von *a* gegen *b* fliessenden positiven Strome, *negative* Ausschläge einem von *b* nach *a* gerichteten.

*1. Versuch.* *a* ist Kathode, $\alpha\alpha'$ sind Anoden. Das Rohr fluorescirt in seiner ganzen Länge hellgrün. Man beobachtet einen *negativen* Ausschlag von 17,5 Scalen-Centimetern.[1]

---

1) Die auf 1,7 Secunden astasirte Nadel gab, als ein geradliniger Strom ca. 1 cm unter ihr, parallel ihrer magnetischen Axe, vorbeigeleitet wurde, einen Ausschlag von 6 cm für 0,011 Ampère.

Macht man $\alpha\alpha'$ zur Kathode, $a$ zur Anode, so zeigt die Nadel keinen Ausschlag.

*2. Versuch.* $a$ ist Kathode, $b$ Anode. Das Vacuum ist etwas schlechter geworden. Der wiederum *negative* Ausschlag beträgt jetzt 13,25 cm.

*3. Versuch.* Dieselbe Anordnung wie bei 2. Das Vacuum hat sich weiter verschlechtert. Der *negative* Ausschlag ist 12,5 cm.

*4. Versuch.* Anordnung wie beim ersten Versuche, das Vacuum ist noch stärker zurückgegangen. Der *negative* Ausschlag beträgt jetzt 8 cm.

*5. Versuch.* $b$ ist Kathode, $a$ Anode. Bei dem herrschenden Drucke ist der *positive* Ausschlag 6 cm.

*6. Versuch.* Man macht $b$ zur Kathode, $\beta\beta'$ zu Anoden. Der *positive* Ausschlag beträgt 3,75 cm.

*7. Versuch.* $c$ ist Kathode, $\gamma\gamma'$ Anoden. Das Ansatzrohr, sowie der Auftreffpunkt der Strahlen sind intensiv grün. Die Nadel zeigt einen negativen Ausschlag von nur 0,5 cm. Es gelingt, denselben durch entsprechende Einstellung der Nadel zum Verschwinden zu bringen.

*8. Versuch.* Der Magnet befindet sich jetzt *im Rohre f*, etwa 3 cm oberhalb der Röhrenaxe. Die Röhre ist wieder stark evacuirt, $a$ Kathode, $b$ Anode. Es tritt ein *negativer* Ausschlag von 3,5 cm ein.

*9. Versuch.* Wie bei 8. Nur ist jetzt $b$ Kathode, $a$ Anode. *Positiver* Ausschlag von 2,75 cm.

*10.* und *11. Versuch.* Magnet wie bei 8. Sowohl wenn $b$ Kathode, $\beta\beta'$ Anoden, als auch wenn $a$ Kathode, $\alpha\alpha'$ Anoden sind, zeigt selbst bei stärkster Evacuirung die Nadel keine Ablenkung.

Diese vier letzten Versuche entsprechen der Hertz'schen Anordnung.

*12. Versuch.* In dem Rohre Fig. 2 mit der Kathode $a$ und den Anoden $\alpha\alpha'$ ist das Messingrohr $m$ eingekittet. Dieses besitzt an seinem unteren Ende einen parallelepipedischen Messingkasten. Die Höhe des letzteren ist 4 cm, seine Länge 2 cm, seine lichte Breite 0,5 cm. Seine schmale Seite ist senkrecht, die breite Seite parallel zur Rohraxe $aa'$, sodass die Kathodenstrahlen zu beiden Seiten des schmalen Kästchens

unbehindert vorbeistreichen können und einen scharfen Schatten desselben auf der Röhrenwand entwerfen. Der 3 mm lange Magnet *ns*, dessen magnetische Axe der Rohraxe ebenfalls parallel ist, kann in dem Messingkästchen beliebig gehoben und gesenkt werden. Es ist also möglich, ihn nach Belieben oberhalb oder unterhalb der Rohraxe, bez. der Bahn der Kathodenstrahlen einzustellen.

Befindet sich der Magnet in seiner tiefsten Lage, so erfolgt ein *positiver* Ausschlag von etwa 2,5 cm. Hebt man ihn um 1 cm, so bleibt der Ausschlag *positiv*, wird aber schwächer

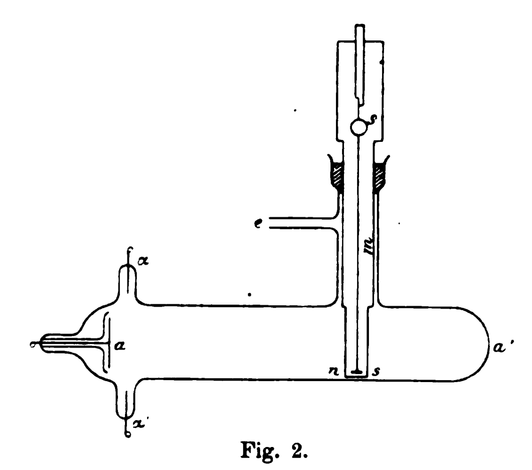



Fig. 2.

(1 cm). Bei weiterem Heben um 2 cm wird der nun oberhalb der Rohraxe befindliche Magnet im *negativen* Sinne um 1 cm, bei weiterem Heben um 0,5 cm ebenfalls im *negativen* Sinne um 2 cm abgelenkt.

Aus den beschriebenen Versuchen mögen vorläufig nachstehende Folgerungen gezogen werden: Die Versuche 1, 6, 7 und 12 zeigen, dass die Kathodenstrahlen sich dem Magnete gegenüber verhalten, wie ein in ihrer Bahn, aber ihrer Fortpflanzungsrichtung entgegenfliessender, positiver, elektrischer Strom, d. h. sie suchen die Magnetnadel nach der für einen solchen Strom geltenden Ampère'schen Regel einzustellen. Die Versuche 1 bis 4, wie auch 5 und 6 ergeben das Resultat, dass die ablenkende Kraft der Kathodenstrahlen auf die Magnetnadel nicht nur einen verschwindenden Bruchteil jener des

gesamten Entladungsstromes beträgt, sondern vielmehr von derselben Grössenordnung wie diese ist, ja wahrscheinlich dieser gleichkommt. Vergleicht man endlich die übrigen Versuche mit den unter Nr. 8 bis 11 beschriebenen, welch letztere der Hertz'schen Anordnung[1]) wesentlich entsprechen, so scheint mir die eingangs aufgestellte Hypothese des röhrenförmigen Rückstromes zur Deutung der erhaltenen Resultate geeignet zu sein, keinesfalls aber einem der Versuche zu widersprechen.

Die vorliegenden Versuche für oder gegen eine der Hypothesen zu verwerten, welche bisher über die Natur der Kathodenstrahlen aufgestellt wurden, halte ich für verfrüht. Erst nach quantitativer Erforschung der hier ins Spiel tretenden Kräfte wird man an diese Aufgabe herantreten können. Unabhängig von jeder Theorie aber glaube ich aus meinen Versuchen den Schluss ziehen zu müssen: *Die Kathodenstrahlen haben magnetische Wirkungen.*

Prag, Physik. Institut d. k. k. deutschen Universität.

1) Vgl. oben.

(Eingegangen 22. Mai 1901.)

## 14. *Versuche über die Empfindlichkeit der spectralanalytischen Reactionen*[1]; *von W. Schuler.*

Im letzten Jahrzehnt hat man vielfach gefunden, dass die Spectralerscheinungen der Elemente Functionen des Atomgewichtes sind und somit in Beziehnng zum periodischen System stehen. Daher schien es wahrscheinlich, dass auch die Empfindlichkeit der spectralanalytischen Reactionen mit der Stellung des Elementes im periodischen System gesetzmässig ab- oder zunehmen würde, wenigstens innerhalb der einzelnen Gruppen näher verwandter Elemente. Dafür sprach auch die Beobachtung von Kayser und Runge[2]) an den Bogenspectren der Alkalien und alkalischen Erden: mit wachsendem Atomgewicht waren die Serien immer schwieriger zu erhalten und namentlich die schwächste zweite Nebenserie blieb bei den letzten Gliedern unentdeckt.

Es wurden darum von mir Versuche darüber angestellt, erstens ob in der Empfindlichkeit der einzelnen Elemente untereinander Gesetzmässigkeiten vorhanden sind, zweitens ob die verschiedenen Salze ein und desselben Metalles sich in Bezug auf die Empfindlichkeit in gesetzmässiger Weise ordnen lassen und schliesslich wie die Empfindlichkeit eines Metalles durch Zusätze anderer Elemente modificirt wird.

Wenn man nun in dieser Absicht Untersuchungen vornimmt, muss man vor allem die Empfindlichkeit des Auges berücksichtigen, die für die einzelnen Teile des Spectrums verschieden ist. Entweder müssen daher die Linien der Elemente verglichen werden, die in derselben Spectralregion liegen,

---

1) Auszug aus der Bonner Dissertation mit teilweiser Umarbeitung.

2) H. Kayser u. C. Runge, Wied. Ann. **41.** p. 302—320. 1890; **43.** p. 385—409. 1891.

oder man muss die gewonnenen Resultate mit Rücksicht auf die von Ebert[1]) bestimmte Empfindlichkeit des Auges für verschiedene Spectralbezirke umrechnen.

Grosse Genauigkeit ist von vornherein nicht zu erwarten, da die Empfindlichkeit von zu vielen subjectiven und objectiven Factoren abhängt: die variable Empfindlichkeit des Auges, die ungenaue Kenntnis der verdampfenden Mengen, die Veränderlichkeit der Flamme oder des Funkens und manches andere wäre hier zu nennen.

Die Empfindlichkeit wurde bei zwei Methoden, die zur Herstellung von Spectra angewandt werden, gemessen, nämlich erstens in der Flamme, zweitens mit Funken nach Lösungen. Für beide Methoden wurde im wesentlichen das von Lecoq de Boisbaudran[2]) angegebene Verfahren benutzt:

Zur Untersuchung auf die Reactionsfähigkeit der Metalle in der Flamme des Bunsenbrenners wurde ein Platindraht, dessen Oehr einen gerade 1 mg schweren Tropfen der Salzlösung fassen konnte, in den Rand der nichtleuchtenden Flamme geführt, und so die Flüssigkeit zum Verdampfen gebracht.

Um im Inductionsfunken die Empfindlichkeit der Salzlösungen zu untersuchen, wurde auf folgende Weise verfahren. Die Flüssigkeit wurde in ein dünnwandiges Glasröhrchen geschüttet, dessen innerer Durchmesser 0,5 cm und dessen Höhe 2 cm betrug. In den Boden des Gläschens war ein Platindraht von $^1/_3$ mm Durchmesser eingeschmolzen, der innen noch zu einer Oese gebogen war, um den Eintritt des Stromes zu erleichtern, und dann bis $^4/_5$ der Höhe der Glastulpe in sie hineinragte. Dieser Draht bildete die negative Elektrode und war von der Flüssigkeit umgeben, die nur um ein kleines höher ging als die Platinspitze. Ein zweiter Platindraht von 1 mm Durchmesser war als positive Elektrode so nahe über der Oberfläche der Flüssigkeit angebracht, dass sie mit ihrer Spitze in das Gläschen hineinragte, genau senkrecht der anderen Elektrode gegenüber stand und der Abstand zwischen beiden möglichst gering war. Diese Art von Fulgurator wurde von mir als die zweckmässigste und dabei einfachste für alle

1) H. Ebert, Wied. Ann. **33.** p. 136—158. 1888.
2) Lecoq de Boisbaudran, Spectres Lumineux p. 11—18.

Versuche mit Lösungen im Inductionsfunken festgehalten, nachdem ich die Einrichtung nach allen Seiten modificirt und erprobt hatte.

Als Inductionsapparat wurde ein Ruhmkorff benutzt, der bei Erregung von zwei Accumulatoren von 4 Volt Spannung zusammen einen Funken von 4 cm Länge zu liefern vermochte. Eine Leydener Flasche wurde aus bekannten Gründen nicht eingeschaltet. Zur Beobachtung der Spectrallinien diente ein geradsichtiges Spectroskop von Hofmann, dessen Spalt so eingestellt war, dass die Natriumlinien $D_1$ und $D_2$ eben getrennt erschienen.

Die Lösungen der Metallsalze wurden mit destillirtem Wasser hergestellt, um bei diesen Versuchen auf gleicher Basis operiren zu können; dabei wurde so zu Werke gegangen, dass in der Reihe von Lösungen ein und desselben Salzes jede folgende Lösung den doppelten Verdünnungsgrad der vorhergehenden hatte. Mit der concentrirteren Lösung wurde angefangen und dann der Reihe nach bis zu der verdünnteren fortgeschritten, wo die Linien des betreffenden Metalles, deren Lage für das benutzte Instrument vorher genau festgestellt war, nicht mehr sichtbar wurden.

Zur Prüfung auf ihre Empfindlichkeit wurden nur die Metalle der zwei ersten Gruppen des Mendelejeff'schen Systems herangezogen und dazu noch das Thallium, welches wegen seiner hohen Empfindlichkeit zu anderweitigen Versuchen sehr dienlich war. Das Natrium wurde aus bekannten Gründen nicht auf seine Reactionsfähigkeit untersucht.

Von den Verbindungen der Metalle kamen hauptsächlich nur die mit den Halogenen Chlor, Brom, Jod und die Sauerstoffsalze Nitrat und Sulfat in Betracht, da die anderen Salze sich meist nicht in Wasser lösten.

Die mit beiden Methoden erzielten Resultate sind in den jetzt folgenden Tabellen enthalten. Um die Empfindlichkeit der Metalle untereinander zu bestimmen, wurden stets die Chloride verwandt. Wo die beobachteten Linien der Metalle ein und derselben Gruppe in allzu verschiedenen Spectralbezirken lagen, wurden die gefundenen Zahlen nach der Angabe von Ebert umgerechnet.

## I. Flammenspectra.

### Tabelle 1.

| I. Gruppe A. | | | II. Gruppe A. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Name | Gewichtsteil des Metalles in mg | Linie | Name | Gewichtsteil des Metalles in mg | Linie |
| Lithium: | $\frac{1}{4\,000\,000}$ | 6706 | Calcium: | $\frac{1}{80\,000}$ | 5587 |
| Kalium: | $\frac{1}{40\,000}$ | 7698 | Strontium: | $\frac{1}{60\,000}$ | 6058 |
| Rubidium: | $\frac{1}{30\,000}$ | 4202 | Baryum: | $\frac{1}{20\,000}$ | 5535 |
| Cäsium: | $\frac{1}{30\,000}$ | 4560 | Ausserdem Thallium | $\frac{1}{60\,000}$ | 5680 |

Die Elemente sind in jeder Gruppe nach wachsendem Atomgewicht geordnet und zeigen, dass mit wachsendem Atomgewicht die Empfindlichkeit abnimmt.

Die anderen Elemente der zwei ersten Gruppen geben mit ihren Salzen kein Spectrum in der Flamme des Bunsenbrenners mit Ausnahme des Kupfers, dessen Empfindlichkeit mit $CuCl_2$ $\frac{1}{300}$ mg aufwies, was aber zu gering war, um von Reactionsfähigkeit bei dieser Temperatur sprechen zu können.

Wie die verschiedenen Salze ein und desselben Metalles sich in ihrer Empfindlichkeit verhalten, zeigt eine zweite Tabelle. Doch sind die gefundenen Zahlen hier nicht umgerechnet, da die oben angeführten Gründe jetzt in Wegfall kommen.

Die empfindlichsten Linien sind dieselben wie vorher.

### Tabelle 2.

I. Gruppe A.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $LiCl$ | $LiBr$ | $LiJ$ | $LiNO_3$ | $Li_2SO_4$ | | |
| Lithium: | $\frac{1}{800\,000}$ | $\frac{1}{600\,000}$ | $\frac{1}{500\,000}$ | $\frac{1}{500\,000}$ | $\frac{1}{400\,000}$ | | mg |
| | $KCl$ | $KBr$ | $KJ$ | $KNO_3$ | $K_2SO_4$ | | |
| Kalium: | $\frac{1}{5000}$ | $\frac{1}{4000}$ | $\frac{1}{3000}$ | $\frac{1}{3000}$ | $\frac{1}{3000}$ | | mg |
| | $RbCl$ | $RbBr$ | $RbJ$ | $RbNO_3$ | $Rb_2SO_4$ | | |
| Rubidium: | $\frac{1}{10\,000}$ | $\frac{1}{8000}$ | $\frac{1}{6000}$ | $\frac{1}{5000}$ | $\frac{1}{3000}$ | | mg |
| | $CsCl$ | $CsBr$ | $CsJ$ | $CsNO_3$ | $Cs_2SO_4$ | $CsAl(SO_4)_2$ | |
| Cäsium: | $\frac{1}{30\,000}$ | $\frac{1}{15\,000}$ | 1 [illegible] | $\frac{1}{[illegible]00}$ | $\frac{1}{10\,000}$ | $\frac{1}{7000}$ | mg |

II. Gruppe A.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $CaCl_2$ | $CaBr_2$ | $CaJ_2$ | $Ca(NO_3)_2$ | $Ca(PO_4H_2)_2$ | |
| Calcium: | $\frac{1}{80\,000}$ | $\frac{1}{80\,000}$ | $\frac{1}{40\,000}$ | $\frac{1}{40\,000}$ | $\frac{1}{20\,000}$ | mg |
| | $SrCl_2$ | $SrBr_2$ | $SrJ_2$ | $Sr(NO_3)_2$ | | |
| Strontium: | $\frac{1}{60\,000}$ | $\frac{1}{30\,000}$ | $\frac{1}{30\,000}$ | $\frac{1}{30\,000}$ | mg | |
| | $BaCl_2$ | $BaBr_2$ | $BaJ_2$ | $Ba(OH)_2$ | $Ba(NO_3)_2$ | |
| Baryum: | $\frac{1}{20\,000}$ | $\frac{1}{10\,000}$ | $\frac{1}{10\,000}$ | $\frac{1}{8000}$ | $\frac{1}{8000}$ | mg |

Aus vorstehender Tabelle zeigt sich übereinstimmend, dass im Flammenspectrum bei den Halogenverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden mit wachsendem Atomgewicht des betreffenden Halogens die Empfindlichkeit für die Metalle abnimmt.

Ebenso wird die Reactionsfähigkeit in den Sauerstoffverbindungen mit Zunahme der Sauerstoffatome vermindert, indem das Nitrat immer empfindlicher wie das Sulfat oder Phosphat ist und in einem Falle, wo das Hydroxyd in Wasser löslich war, sich dieses empfindlicher erwies als das Nitrat. Der Unterschied war allerdings sehr gering, doch scheint das daher zu rühren, dass das Hydroxydsalz nicht ganz so chemisch rein war wie die anderen Salze.

Im allgemeinen steht, was später noch mehr durch das Funkenspectrum bestätigt wird, das Bromid ungefähr in der Mitte zwischen Chlorid und Jodid. Die Sauerstoffverbindungen bilden wieder für sich eine besondere Empfindlichkeitsgruppe, doch kommt das Nitrat dem Jodid beinahe gleich, das Sulfat oder Phosphat ist immer am unempfindlichsten.

Bei den jetzt folgenden Tabellen über Untersuchungen im Funkenspectrum ist die Anordnung der Zahlen etc. die gleiche wie vorher.

II. Funkenspectra.

Tabelle 3.

I. Gruppe A.

| Name | Gewichtsteil des Metalles in mg | Linie | Name | Gewichtsteil des Metalles in mg | Linie |
|---|---|---|---|---|---|
| Lithium: | $\frac{1}{40\,000\,000}$ | 6706 | Rubidium: | $\frac{1}{3000}$ | 4202 |
| Kalium: | $\frac{1}{4000}$ | 7698 | Cäsium: | $\frac{1}{10\,000}$ | 4560 |

### I. Gruppe B.

| Name | Gewichtsteil des Metalles in mg | Linie |
|---|---|---|
| Kupfer: | $\frac{1}{30\,000}$ | 5218 |
| Silber: | $\frac{1}{20\,000}$ | 5464 |
| Gold: | $\frac{1}{8000}$ | 5836 |

### II. Gruppe A.

| Name | Gewichtsteil des Metalles in mg | Linie |
|---|---|---|
| Magnesium: | $\frac{1}{500\,000}$ | 5183 |
| Calcium: | $\frac{1}{400\,000}$ | 5587 |
| Strontium: | $\frac{1}{300\,000}$ | 6059 |
| Baryum: | $\frac{1}{200\,000}$ | 4932 |

### II. Gruppe B.

| Name | Gewichtsteil des Metalles in mg | Linie |
|---|---|---|
| Zink: | $\frac{1}{200\,000}$ | 4812 |
| Cadmium: | $\frac{1}{40\,000}$ | 5085 |
| Quecksilber: | $\frac{1}{10\,000}$ | 5460 |

## Tabelle 4.

### I. Gruppe A.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | LiCl | LiBr | LiJ | $LiNO_3$ | $Li_2SO_4$ | |
| Lithium: | $\frac{1}{40\,000\,000}$ | $\frac{1}{20\,000\,000}$ | $\frac{1}{20\,000\,000}$ | $\frac{1}{20\,000\,000}$ | $\frac{1}{10\,000\,000}$ | mg |
| | KCl | KBr | KJ | $KNO_3$ | $K_2SO_4$ | |
| Kalium: | $\frac{1}{400}$ | $\frac{1}{300}$ | $\frac{1}{200}$ | $\frac{1}{200}$ | $\frac{1}{200}$ | mg |
| | RbCl | RbBr | RbJ | $RbNO_3$ | $Rb_2SO_4$ | |
| Rubidium: | $\frac{1}{1000}$ | $\frac{1}{1000}$ | $\frac{1}{800}$ | $\frac{1}{800}$ | $\frac{1}{400}$ | mg |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | CsCl | CsBr | CsJ | $CsNO_3$ | $Cs_2SO_4$ | $CsAl(SO_4)_2$ | |
| Cäsium: | $\frac{1}{10\,000}$ | $\frac{1}{5000}$ | $\frac{1}{5000}$ | $\frac{1}{5000}$ | $\frac{1}{4000}$ | $\frac{1}{2000}$ | mg |

I. Gruppe B.

| | | | |
|---|---|---|---|
| | $CuCl_2$ | $CuSO_4$ | |
| Kupfer: | $\frac{1}{30\,000}$ | $\frac{1}{15\,000}$ | mg |
| | $AgFl$ | $AgNO_3$ | |
| Silber: | $\frac{1}{20\,000}$ | $\frac{1}{10\,000}$ | mg |
| | $AuCl_3$ | | |
| Gold: | $\frac{1}{8000}$ mg | | |

II. Gruppe A.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $MgCl_2$ | $MgBr_2$ | $MgJ_2$ | $Mg(NO_3)_2$ | $MgSO_4$ | |
| Magnesium: | $\frac{1}{500\,000}$ | $\frac{1}{250\,000}$ | $\frac{1}{250\,000}$ | $\frac{1}{250\,000}$ | $\frac{1}{250\,000}$ | mg |
| | $CaCl_2$ | $CaBr_2$ | $CaJ_2$ | $Ca(NO_3)_2$ | $Ca(PO_4H_2)_2$ | |
| Calcium: | $\frac{1}{400\,000}$ | $\frac{1}{200\,000}$ | $\frac{1}{100\,000}$ | $\frac{1}{100\,000}$ | $\frac{1}{80\,000}$ | mg |
| | $SrCl_2$ | $SrBr_2$ | $Sr\,J_2$ | $Sr(NO_3)_2$ | | |
| Strontium: | $\frac{1}{100\,000}$ | $\frac{1}{50\,000}$ | $\frac{1}{50\,000}$ | $\frac{1}{50\,000}$ mg | | |
| | $BaCl_2$ | $BaBr_2$ | $BaJ_2$ | $Ba(NO_3)_2$ | | |
| Baryum: | $\frac{1}{200\,000}$ | $\frac{1}{100\,000}$ | $\frac{1}{100\,000}$ | $\frac{1}{100\,000}$ mg | | |

II. Gruppe B.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $ZnCl_2$ | $ZnBr_2$ | $ZnJ_2$ | $Zn(NO_3)_2$ | $ZnSO_4$ | |
| Zink: | $\frac{1}{200\,000}$ | $\frac{1}{100\,000}$ | $\frac{1}{100\,000}$ | $\frac{1}{100\,000}$ | $\frac{1}{100\,000}$ | mg |
| | $CdCl_2$ | $CdBr_2$ | $CdJ_2$ | $Cd(NO_3)_2$ | $CdSO_4$ | |
| Cadmium: | $\frac{1}{40\,000}$ | $\frac{1}{20\,000}$ | $\frac{1}{20\,000}$ | $\frac{1}{20\,000}$ | $\frac{1}{20\,000}$ | mg |
| | $HgCl_2$ | $HgBr_2$ | | | | |
| Quecksilber: | $\frac{1}{10\,000}$ | $\frac{1}{5000}$ mg | | | | |

Bei den Quecksilbersalzen, sowie auch bei denen von Gold, wurde die interessante Beobachtung gemacht, dass in dem

Augenblick, wo die Linien des betreffenden Metalles hell erschienen, die Luftlinien, ja selbst die überall sichtbare Natriumlinie fast erloschen. Dies beruht wohl darauf, dass die Metalldämpfe mit hohem Moleculargewicht langsamer diffundiren, wie die der Leichtmetalle.

Wurde nämlich mit einer feinen Glasspitze Luft in das Glasröhrchen geblasen, so erschienen wieder die Luft- und Natriumlinien und die betreffenden Metalllinien wurden etwas dunkler. Stellte man denselben Versuch mit Lithiumsalzen an, so war das Blasen ohne Einfluss auf die Helligkeit der Lithiumlinien, wie ja wegen des geringen Atomgewichtes dieses Metalles und seiner grossen Flüchtigkeit leicht vorauszusehen war.

Obwohl die Versuche mit Salzlösungen vor allem im Inductionsfunken für die Empfindlichkeit der spectralanalytischen Reactionen recht gute Resultate geliefert hatten und den Beweis erbrachten, dass das Atomgewicht der Elemente an und für sich sowie ihrer Verbindungen Einfluss auf die Empfindlichkeit der Metalle in den zwei ersten Gruppen des Mendelejeff'schen Systems hat, so wurde doch noch ein Versuch mit festen Salzen gemacht, um zu sehen, wie sich dort die früher gemachten Beobachtungen modificirten.

An die Stelle von Wasser trat Phosphorsalz von der chemischen Beschaffenheit $PO_4NH_4NaH + 4H_2O$. Doch lieferte diese Methode keine nennenswerte Resultate, besonders da die Empfindlichkeit ungefähr um das Zwanzigfache von der bei Lösungen verringert worden war, sodass es sich nicht lohnt, näher darauf einzugehen.

---

Nachdem so die Metalle der beiden ersten Gruppen mit verschiedenen Methoden und in ihren verschiedenen Verbindungen auf ihre Empfindlichkeit geprüft worden waren und sich dabei grosse Gesetzmässigkeit herausgestellt hatte, wurde zum letzten Teile der Arbeit geschritten, nämlich untersucht, ob und wie die so gefundene Reactionsfähigkeit für jedes Metall durch Zusätze anderer Elemente verändert wird.

Von Bunsen[1]) und später von Palmieri[2]) ist zwar schon

1) R. Bunsen, Pogg. Ann. 155. p. 369. 1875.
2) L. Palmieri, Rendic. Accad. di Napoli 20. p. 232—233. 1882.

auf eine gegenseitige Beeinflussung der Empfindlichkeit für einzelne Metalle aufmerksam gemacht worden, wenn dieselben nebeneinander etwa in einer Lösung vorhanden sind. Doch widersprechen sich deren Ansichten zum Teil und sodann glaubte[1]) ich, dass bei ganz verdünnten Lösungen die Sache noch nicht so genau untersucht worden sei.

Es wurden daher an dieser Stelle zunächst einige Versuche über Salzmischungen angestellt, wo immer in einer Lösung zwei Metalle im Verhältnis 1 : 1 vorhanden waren und zwar wurden nur die Chloride zu diesen Versuchen verwandt und wieder die beiden Methoden benutzt. Das Resultat war folgendes:

I. Flammenspectra.

| | Empfindlichkeit mit | | | |
|---|---|---|---|---|
| | | | $\left(Cs = \frac{1}{100}\right)$ | $\left(Tl = \frac{1}{50\,000}\right)$ |
| Lithium: | allein | Natrium | Cäsium | Thallium |
| | $\frac{1}{800\,000}$ | $\frac{1}{300\,000}$ | $\frac{1}{100\,000}$ | $\frac{1}{50\,000}$ mg |
| Thallium: | allein | Natrium | | |
| | $\frac{1}{60\,000}$ | $\frac{1}{40\,000}$ mg | | |

Die eingeklammerten Zahlen über den Metallen repräsentiren deren Empfindlichkeit in der Mischung.

1) Durch die gütige Vermittelung des Hrn. Prof. Dr. Kayser erhielt ich nach Abschluss meiner Untersuchungen noch zwei Abhandlungen aus Lille, betitelt: P. Ravin, Methode d'Analyse spectrale quantitative, application au Lithium, und E. Bonnaire, Recherches sur l'influence de quelques sels metalliques sur la visibilité du spectrum du lithium. In beiden Arbeiten ist die Beeinflussung der Empfindlichkeit des Lithiums durch andere Metalle in ihren verschiedenen Verbindungen eingehend untersucht worden. Obwohl die Versuche mit ausserordentlich kleineren Mengen angestellt wurden, die recht interessante Resultate zu Tage förderten, stehen sie doch mit den hier angestellten in keinem Widerspruch.

### II. Funkenspectra.

| | | | Empfindlichkeit mit | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\left(Mg = \frac{1}{400\,000}\right)$ | $\left(Cu = \frac{1}{20\,000}\right)$ | $Tl = \frac{1}{10\,000\,0\text{[illegible]}}$ |
| **Lithium:** | **allein** | **Natrium** | **Magnesium** | **Kupfer** | **Thallium** |
| | $\frac{1}{40\,000\,000}$ | $\frac{1}{10\,000\,000}$ | $\frac{1}{800\,000}$ | $\frac{1}{200\,000}$ | $\frac{1}{1\,000\,000}$ |
| | | | $\left(Mg = \frac{1}{200\,000}\right)$ | $\left(Cd = \frac{1}{20\,000}\right)$ | $\left(Cu = \frac{1}{10\,00\text{[illegible]}}\right.$ |
| **Thallium:** | **allein** | **Natrium** | **Magnesium** | **Cadmium** | **Kupfer** |
| | $\frac{1}{60\,000\,000}$ | $\frac{1}{30\,000\,000}$ | $\frac{1}{4\,000\,000}$ | $\frac{1}{3\,000\,000}$ | $\frac{1}{2\,000\,000}$ |

**Im Funkenspectrum macht sich in Bezug auf gegenseitige Beeinflussung der Metalle in ihrer Empfindlichkeit eine grössere Gesetzmässigkeit geltend als im Flammenspectrum.**

Aus den letzten Versuchen ergiebt sich also, dass, wenn zwei Metalle in einer Lösung vorhanden sind, die Abnahme ihrer Empfindlichkeit in der Weise erfolgt, dass die Leichtmetalle von den Schwermetallen in steigendem Verhältnis nach den Schwermetallen hin beeinflusst werden; während das Schwermetall keine oder nur eine kleine Verringerung seiner Empfindlichkeit durch das Leichtmetall erleidet. Dies gilt jedoch nur für die Metalle der zwei ersten Gruppen des Mendelejeff'schen Systems. Thallium, das der dritten Gruppe angehört, zeigt schon ein anderes Verhalten. Es wird, obwohl selbst ein Schwermetall, von allen anderen beeinflusst, aber ganz in der Weise wie Lithium, indem mit wachsendem Atomgewicht in jeder Gruppe diese Beeinflussung durch die betreffenden Metalle zunimmt. Umgekehrt übt es aber auch auf alle anderen Metalle eine Verringerung ihrer Reactionsfähigkeit aus, die jedoch vom Lithium bis zum Kupfer abnimmt. Auffallend ist auch, dass Thallium die Empfindlichkeit des Lithiums nur um das 40fache verringert, also fünfmal schwächer wie Kupfer. Vielleicht ist diese Erscheinung in der grösseren Flüchtigkeit des Thalliums zu suchen, denn es scheint überhaupt das flüchtigere Metall durch ein wenig flüchtigeres mehr an seiner Empfindlichkeit einzubüssen wie umgekehrt.

Die Angabe von Bunsen, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Thallium, Lithium, Natrium und der anderen

Alkalien die Empfindlichkeit der erstgenannten Metalle keine ungünstige Veränderung erleidet, gilt also für verdünntere Lösungen nicht mehr. Die Verhältnisse bei Gemischen sind jedenfalls, wie diese Erwägungen zeigen, sehr complicirter Art und bedürfen zur völligen Aufklärung noch eingehender Untersuchungen.

Die so gefundenen Einflüsse auf die spectralanalytische Reactionsfähigkeit beruhten auf Veränderungen der untersuchten Lösungen. Es wurden darum noch Untersuchungen darüber angestellt, ob sich Empfindlichkeitsdifferenzen herausstellten, wenn Veränderungen in der Flamme durch Zuleiten anderer Gase und zwar von Salzsäuregas und Chloroformdämpfen nach der Anleitung von Smithells[1]) vorgenommen wurden. War Chloroformdampf dem Leuchtgase beigemischt, so hatte die Untersuchung für die Chloride einiger Metalle folgendes Ergebnis:

| | | |
|---|---|---|
| Cäsium: | $\frac{1}{100}$ mg | war gar nicht sichtbar |
| Lithium: | $\frac{1}{4000}$ mg | Linie 6706 „ |
| Thallium: | $\frac{1}{8000}$ mg | „ 5680 „ |
| Calcium: | $\frac{1}{400}$ mg | „ 5587 „ |

Die Empfindlichkeit nimmt also, wie diese Beispiele zeigen, so ungeheuer ab, dass man überhaupt von einer Empfindlichkeit fast nicht mehr reden kann.

Bei Salzsäuregas war die Empfindlichkeitsgrenze folgende:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Lithium: | $\frac{1}{40\,000}$ mg | 6706 | sichtbar |
| Thallium: | $\frac{1}{80\,000}$ mg | 5680 | „ |
| Calcium: | $\frac{1}{4000}$ mg | 5587 | „ |
| Cäsium: | $\frac{1}{100}$ mg | 4560 | kaum sichtbar |

1) A. Smithells, The Luminosity of Gases, Phil. Mag. 39. p. 122—133. 1895.

Salzsäuregas erwies sich also für die spectralanalytische Reactionsfähigkeit zehnmal besser wie Chloroformdampf.

Vereinigt man die hier gewonnenen Resultate, so lassen sich dieselben in folgende Sätze kurz zusammenfassen, von denen einzelne natürlich zur vollen Bestätigung noch späteren Forschungen überlassen bleiben müssen.

1. In den zwei ersten Gruppen des Mendelejeff'schen Systems nehmen die Metalle jeder Untergruppe mit wachsendem Atomgewicht an Empfindlichkeit auf spectralanalytischem Gebiete ab.

2. In den Halogensalzen dieser Metalle nimmt die Empfindlichkeit für ein und dasselbe Metall mit wachsendem Atomgewicht des Halogens ab, ebenso in den Sauerstoffverbindungen mit Vermehrung der Sauerstoffatome.

3. Bei Gegenwart von mehreren Metallen beeinflussen sie gegenseitig ihre Empfindlichkeit, und zwar in der Weise, dass beim Uebergang von den Leicht- zu den Schwermetallen die Empfindlichkeit der Leichtmetalle immer mehr abnimmt, die Schwermetalle dagegen in demselben Grade immer weniger beeinflusst werden.

4. Wird Salzsäuregas oder Chloroformdampf dem Leuchtgas beigemengt, so nimmt die Empfindlichkeit der Metalle im Flammenspectrum bedeutend ab und zwar für Chloroformdampf mehr wie für Salzsäuregas.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institute der Universität Bonn ausgeführt; mit Freuden benutze ich die Gelegenheit dem Director desselben, Hrn. Prof. Dr. H. Kayser, sowie dem Hrn. Privatdocenten Dr. A. Hagenbach auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die gütige Unterstützung, die mir jederzeit von genannten Herren bei meiner Arbeit in ausgiebigster Weise zu teil wurde.

Bonn, Physikal. Institut, Juni 1901.

(Eingegangen 2. Juni 1901.)

---

## 15. *Eine Abänderung des Thermostaten von Laspeyres; von A. Weinhold.*

Der 1874 von H. Laspeyres[1]) beschriebene Thermostat, r aus einem mit Schwefelsäure von einer der verlangten ›mperatur entsprechenden Concentration gellten Siedegefäss mit doppeltem Rückflusskühler ›steht, ist in seiner Wirkung ausgezeichnet, aber was unbequem durch die Verwendung eines ehrfach durchbohrten Kork- oder Kautschukropfens, und bei Verwendung eines Platinfässes sehr teuer.




Fig. 1.

Nachstehend beschriebene Abänderung dieses ıermostaten habe ich sehr bequem gefunden.

Das Siedegefäss *a* Fig. 1 (ca. $^1/_6$ der natürhen Grösse) besteht aus zwei concentrischen ascylindern, deren äusserer die Schwefelsäure ngefähr bis zur Höhe der punktirten Linie), ren innerer den zu erwärmenden Gegenstand, z. zugleich das Thermometer aufnimmt. Oben ; ein ca. 8 mm weites Rohr *b* von einigen Cennetern Länge und an dieses ein etwa 20 mm ›ites, 35 oder mehr Centimeter langes, dünnındiges, als Rückflusskühler dienendes Rohr *c* geblasen. Um das Stossen der Schwefelsäure vermeiden, leitet man andauernd einen ganz hwachen galvanischen Strom, der eine minimale ıallgasentwickelung bewirkt, durch die Flüssigit. Dazu dienen zwei von oben durch das ıhlrohr eingeführte, ca. 4 mm starke Glashren, die bis in den unteren Teil des Siedefässes reichen; in den unteren Teil der Röhren ıd ganz dünne Platindrähte eingeschmolzen, › nach unten nur etwa 2 mm vorstehen; von



Fig. 2.

1) H. Laspeyres, Ann. Phys. u. Chem. 152. p. 132. 1874.

den Platindrähten führen hart angelötete Kupferdrähte durch die Röhren nach aussen. In Fig. 1 ist nur die eine Glasröhre zu sehen; Fig. 2 zeigt den wagerechten Durchschnitt des Rohres *b* mit den beiden Glasröhren und Drähten in $^2/_3$ der natürlichen Grösse; die Zwischenräume zwischen dem weiteren Rohre und den engeren Röhren wirken beim Gebrauch des Apparates wie die beiden unteren Teile der Kühler des Laspeyres'schen Apparates.

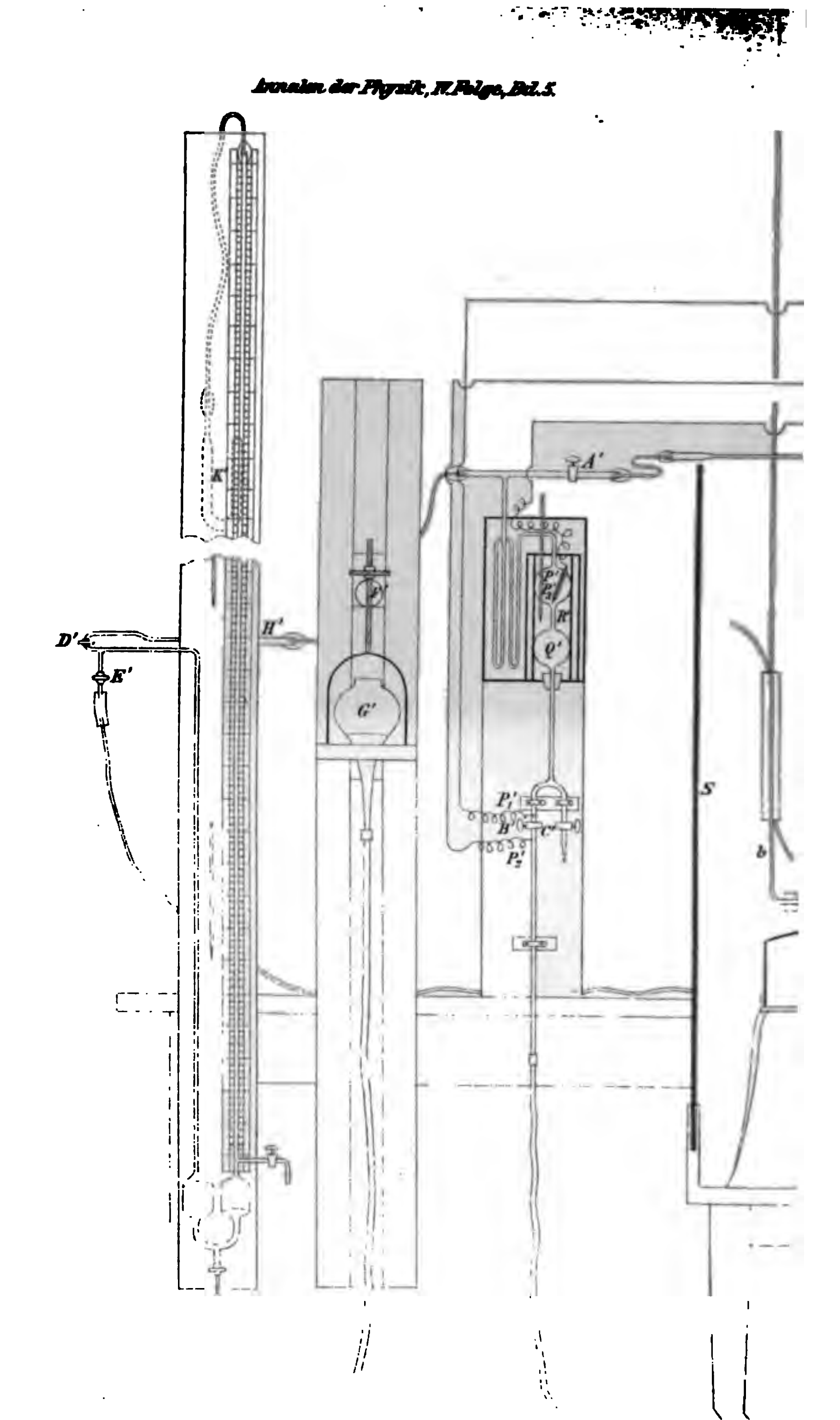
Zur Unterhaltung des Stromes dienen zwei hintereinander geschaltete, ganz kleine Accummulatorzellen (oder in Ermangelung solcher drei Daniell'sche, Meidinger'sche oder Krüger'sche Elemente); die Gasentwickelung wird für die sichere Verhinderung des Stossens stark genug, wenn man in den Stromkreis einen Widerstand von 1000 Ohm oder mehr, z. B. eine sechzehnkerzige Glühlampe für 240 Volt, einschaltet, sodass der Energie- und Substanzverbrauch ganz verschwindend wird.

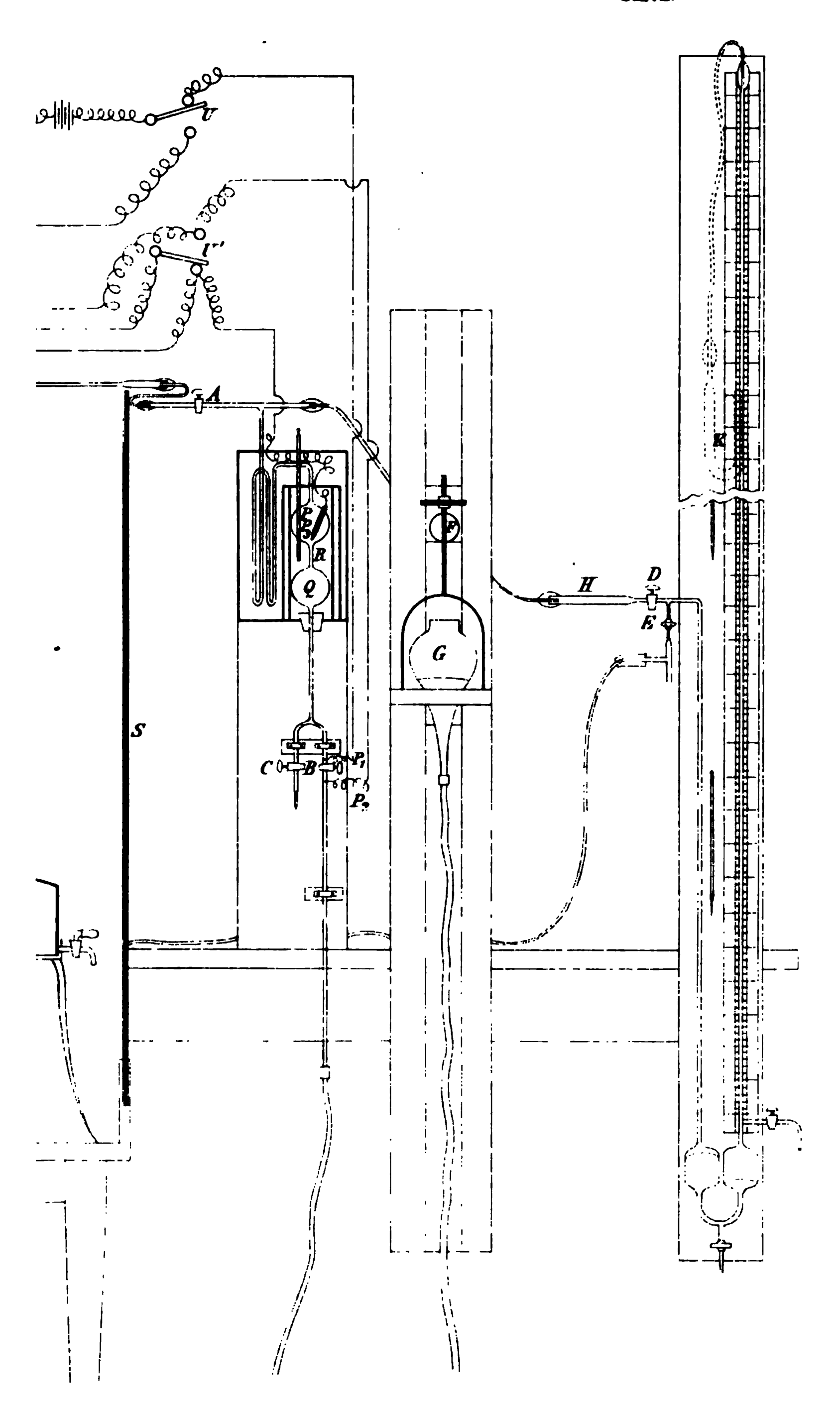
Das obere Ende des Kühlrohres wird mittels eines passend ausgeschnittenen Propfens oder mit Glaswolle oder Baumwolle lose bedeckt, um einen Austausch des leichteren Wasserdampfes gegen die schwerere Luft nach Möglichkeit zu verhindern.

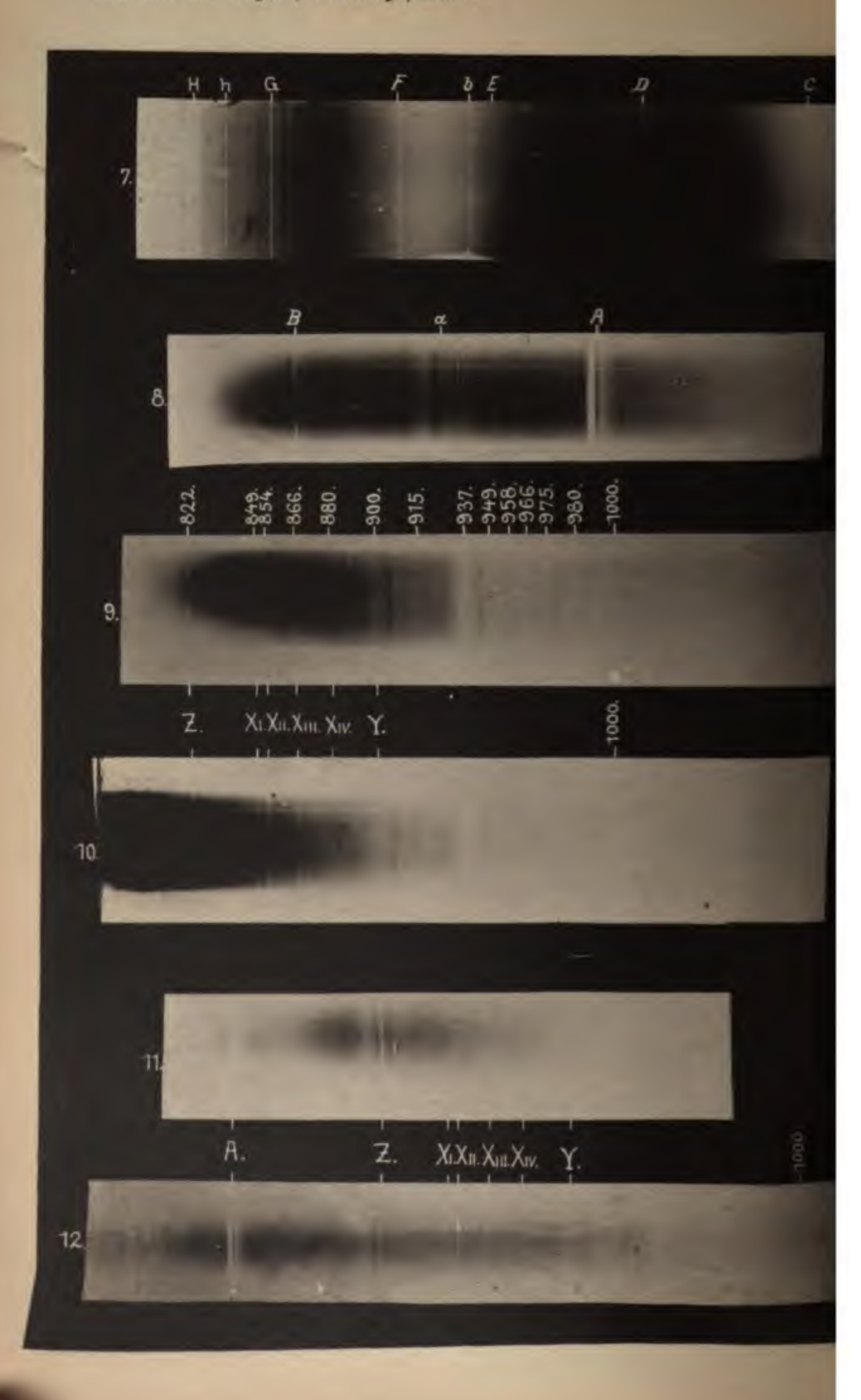
Will man Flüssigkeit aus dem Siedegefäss entfernen, um die Concentration zu ändern, so nimmt man die dünnen Glasröhren mit den Drähten aus dem Apparate und bedient sich einer langen Pipette, am bequemsten mit oben angesetztem Kautschukball. Ein Zusatz von Wasser oder Schwefelsäure findet am besten nach Wiedereinführen der Elektrodenröhren und während des Siedens statt; natürlich darf man das Wasser oder die Säure nur langsam, tropfenweise zufügen.

(Eingegangen 22. Mai 1901.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.


K'
D'
E'
H'
F'
G'
A'
P'
R'
Q'
P1'
B'
C'
P2'
S
b


V
V'
A
S
P
R
Q
C
B
P1
P2
F
G
H
D
E
K



H h G F b E D C
7.
B α A
8.
822. 849. 854. 866. 880. 900. 915. 937. 949. 958. 966. 975. 980. 1000.
9.
Z. XI. XII. XIII. XIV. Y. 1000.
10.
11.
A. Z. XI. XII. XIII. XIV. Y. 1000.
12.

Tafel II.

Fe.
Li.
1.
Ka
812

Fe.
Na.
2.
Ka
818
819

3.
Ka
849
854
866

Ca.
⊙
4.
624
Z.
X I. X II. X III. X IV.
Y.
707.

5.

687
767.
6.



